

N° d'ordre : 794

École Doctorale Mathématiques, Sciences de
l'Information et de l'Ingénieur

UdS – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg
Discipline : Sciences pour l'Ingénieur
(Spécialité Sciences et Technologies Industrielles)

par

Nicolas Serres

**Réalisation et caractérisation de revêtements épais éco-
respectueux réalisés par voie sèche destinés à remplacer
des dépôts électrolytiques**

Soutenue publiquement le 17 novembre 2010

Membres du jury

Présidente du jury : M^{me} Cécile Langlade, Professeur, UTBM
Directrice de thèse : M^{me} Françoise Hlawka, MdC - HDR, INSA de Strasbourg
Co-Directrice de thèse : M^{me} Sophie Costil, MdC - HDR, UTBM
Rapporteur externe : M. Philippe Kapsa, Directeur de recherche, ECL
Rapporteur externe : M^{me} Eliane Sutter, Professeur, UPMC
Examineur : M^{me} Valérie Laforest, Maître de recherche, ENSMSE
Membres invités : M^{me} Frédérique Machi, IREPA LASER
M. Alain Cornet, Professeur, INSA de Strasbourg

Je dédie ce manuscrit à la personne
la plus formidable que j'ai rencontrée
ces vingt dernières années (*Emilie*),
et à celle qui enrichira
les vingt prochaines (*Nathan*).

Ces travaux ont fait l'objet d'une collaboration entre trois laboratoires : le Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces de Strasbourg (LISS) de l'INSA de Strasbourg, le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'UTBM et le centre de transfert technologique IREPA LASER à Illkirch.

Je remercie chaleureusement la Région Alsace pour le financement de cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Françoise Hlawka, qui a non seulement guidé et encadré mes travaux pendant ces trois ans, mais qui m'a également fait bénéficier de son expérience sur ce sujet passionnant, m'a accordé sa confiance et son attention. Je remercie également Sophie Costil pour sa compétence scientifique et ses précieux conseils qui ont permis de conduire cette étude avec succès. Un grand merci à toutes les deux pour les nombreuses relectures critiques de ce manuscrit.

Merci à Messieurs Alain Cornet, ancien directeur et Pierre Mille, actuel directeur du LISS, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans d'excellentes conditions ; ainsi que Monsieur Christian Coddet, directeur du LERMPS, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie Madame Eliane Sutter de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris) et Monsieur Philippe Kapsa de l'Ecole Centrale de Lyon pour avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux. Je remercie également Madame Valérie Laforest de l'Ecole des Mines de Saint Etienne d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je remercie également Madame Cécile Langlade de l'UTBM de faire partie de mon jury, de l'intérêt qu'elle a montré pour mon travail et des conseils pertinents dont elle m'a fait bénéficier.

Je remercie Madame Frédérique Machi de l'IREPA LASER pour sa gentillesse et sa compétence sur le laser qu'elle m'a transmise. J'en profite pour remercier l'ensemble du personnel de l'IREPA, toujours très sympathique, pour leur accueil et leurs conseils ; ainsi que l'ensemble des « RETALI » que j'ai pu croiser au cours de cette thèse et avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler.

Un grand merci à Monsieur Leandro Jacomine pour tous les conseils qu'il m'a donné, pour sa gentillesse et pour toutes les discussions, scientifiques (ou non) que nous avons eues. Je remercie également Messieurs Yoann Danlos et Olivier Marchand pour leur accueil, lors de mes passages à Belfort et leur grande affabilité.

Afin de n'oublier et de ne blesser personne, je tiens également à remercier l'ensemble des personnes présentes dans mes laboratoires d'accueil pendant ces trois années pour leur aide précieuse tant d'un point de vue technique et scientifique ainsi que pour leur soutien moral. Je remercie en particulier Madame Karine Metzinger et Monsieur Claude Geist au LISS, ainsi que Messieurs Christian Adam, Joël Chauvelot et Charles Bernage au LERMPS pour leur support technique.

Merci tout particulièrement à mes parents, mes amis et toute ma famille pour m'avoir encouragé et soutenu durant ces trois années.

Enfin, merci à Emilie, pour son soutien de chaque instant, plus particulièrement lors de ces derniers mois. Je te remercie pour tout ce que tu as fait pour moi. Quelque part, ce manuscrit est pour toi...

Table des matières

Remerciements

Glossaire	vii
Liste des figures	ix
Liste des tables et tableaux	xiii
Introduction	1

Chapitre 1

Contexte et Etat de l'art

1.1. Contexte de l'étude.....	9
1.1.1. Un sujet d'actualité	9
1.1.2. Les éléments de la problématique.....	9
1.1.3. Changements en perspective pour le secteur du transport	10
1.2. Remise en cause des dépôts électrolytiques de chrome dur : avantages et inconvénients	11
1.2.1. Importance des dépôts électrolytiques dans l'industrie mécanique.....	12
1.2.2. Principe général du dépôt électrolytique de chrome dur.....	13
1.2.3. Propriétés générales des dépôts.....	15
1.2.4. Les aspects nocifs de Cr(VI) sur la santé et l'environnement.....	16
1.2.5. Etat des lieux sur la législation	17
1.2.6. Enjeux industriels de la substitution	20
1.3. Solutions alternatives par voie sèche.....	21
1.3.1. Les procédés potentiellement intéressants par voie sèche	22
1.3.1.1. Traitements de surfaces par laser	22
1.3.1.1.1. Interaction laser matière.....	23
1.3.1.1.2. Le rechargement laser	28
1.3.1.2. La projection thermique	30
1.3.1.2.1. Principe et caractéristiques des dépôts.....	30
1.3.1.2.2. Les différents procédés de projection	31
1.3.1.2.2.1. Projection HVOF	32
1.3.1.2.2.2. Projection à la torche à plasma	33
1.3.1.2.2.3. Projection à froid (« cold spray »)	35
1.3.1.2.3. Les inconvénients de la projection thermique.....	36
1.3.1.3. Les procédés hybrides.....	37
1.3.1.3.1. Optimisation de l'adhérence des dépôts projetés.....	37
1.3.1.3.2. Optimisation de la structure des dépôts par refusion <i>a posteriori</i>	38
1.3.1.3.3. Optimisation de la structure des dépôts par refusion <i>in situ</i>	39
1.3.2. Autres matériaux de substitutions	41
1.3.2.1. Solutions déjà envisagées	41
1.3.2.2. Solutions envisageables	42

1.3.2.2.1. NiCrBSi.....	42
1.3.2.2.2. Aciers inoxydables.....	43
1.3.3. Aspect environnemental : disponibilité de la ressource et toxicité des métaux.....	44
1.3.3.1. Freins et opportunités des matières recyclées.....	45
1.3.3.2. Calcul de la recyclabilité des produits.....	46
1.3.3.3. Toxicité des métaux.....	46
1.3.4. Aspect économique de la substitution.....	47
1.4. L'éco-conception, un outil au cœur de la politique de développement durable.....	48
1.4.1. Eco-conception et développement durable.....	48
1.4.2. Nécessité d'une démarche d'éco-conception dans le domaine de la mécanique.....	50
1.4.2.1. Principes de l'éco-conception.....	50
1.4.2.2. L'économie de la fonctionnalité.....	51
1.4.2.3. Comment valoriser une démarche d'éco-conception ?.....	51
1.4.3. L'Analyse du Cycle de Vie (ACV).....	52
1.4.3.1. Le cadre normatif.....	53
1.4.3.2. Les éco-indicateurs.....	54
1.4.3.3. L'unité fonctionnelle.....	54
1.4.3.4. Les limites de l'ACV.....	55
1.4.3.5. Autres méthodes d'évaluation environnementale.....	56
1.4.4. L'éco-conception des traitements de surface.....	57
1.5. Conclusion de la recherche bibliographique : démarche adoptée dans le cadre de cette thèse.....	58
Références bibliographiques du chapitre 1.....	59

Chapitre 2

Moyens expérimentaux et techniques de calcul mis en œuvre dans cette étude

2.1. L'analyse du Cycle de Vie (ACV) de traitements de surfaces.....	73
2.1.1. Processus d'éco-conception.....	73
2.1.2. Le logiciel SimaPro®.....	73
2.1.2.1. Principe.....	73
2.1.2.2. Choix de l'éco-indicateur.....	74
2.1.3. Présentation de la méthode Eco-Indicator 99.....	76
2.1.3.1. Impacts sur la santé.....	77
2.1.3.2. Impacts sur la qualité des écosystèmes.....	78
2.1.3.3. Impacts sur les ressources.....	79
2.1.3.4. Limites de la méthode.....	79
2.1.4. Démarche abordée, frontières de l'étude.....	80
2.2. Elaboration des dépôts.....	81
2.2.1. Procédure de préparation des surfaces.....	81
2.2.2. Réalisation des dépôts par projection plasma atmosphérique et par projection HVOF... ..	81
2.2.3. Réalisation des dépôts par rechargement laser.....	83
2.2.4. Réalisation des dépôts par refusion laser <i>a posteriori</i>	85
2.2.5. Réalisation des dépôts par refusion laser <i>in situ</i>	86
2.3. Suivi thermique des dépôts au cours de leur réalisation.....	88
2.4. Caractérisation structurales des dépôts.....	89
2.4.1. Analyses par microscopie.....	89

2.4.2. Microscopie confocale à champ étendu	89
2.4.3. Diffraction des rayons X	91
2.5. Caractérisation mécaniques des dépôts	91
2.5.1. Evaluation de la dureté et du module d'élasticité (micro et nanoindentation).....	91
2.5.2. Détermination de la ténacité des échantillons	93
2.5.3. Estimation de la cohésion et de l'adhérence des revêtements	93
2.5.3.1. Tests par plot-collé.....	94
2.5.3.2. Essais d'indentation	94
2.5.3.3. Tests de rayures.....	95
2.5.4. Essais tribologiques	96
2.6. Caractérisation chimiques des dépôts	98
2.6.1. Tests de corrosion en brouillard salin	98
2.6.2. Essais potentiodynamiques	99
2.6.3. Mesures d'impédance électrochimique.....	99
2.7. Conclusions du chapitre 2.....	100
Références bibliographiques du chapitre 2.....	100

Chapitre 3

Analyse de Cycle de Vie des dépôts

3.1. ACV appliquée aux traitements de surface par voie sèche	105
3.2. Inventaire des ressources consommées pour la réalisation des dépôts.....	105
3.2.1. Synthèse des éléments chimiques et des consommations énergétiques nécessaires à la mise en forme du substrat	106
3.2.2. Synthèse des éléments chimiques utilisés et des ressources énergétiques consommées pour la réalisation du dépôt électrolytique de chrome dur.....	106
3.2.2.1. Prétraitement de la surface avant dépôt électrolytique	106
3.2.2.2. Réalisation du dépôt et recyclage des bains.....	108
3.2.3. Synthèse des éléments chimiques utilisés et des ressources énergétiques consommées pour la réalisation des dépôts par voie sèche	110
3.2.3.1. Extraction des matières premières et métallurgie des minerais	111
3.2.3.2. Estimation des quantités de poudre utilisées.....	118
3.2.3.3. Atomisation gazeuse	119
3.2.3.4. Préparation des surfaces dans le cas de la projection APS et HVOF	119
3.2.3.5. Réalisation des dépôts par voie sèche	120
3.2.3.6. Utilisation des dépôts	123
3.2.3.7. Recyclage des dépôts - fin de vie.....	124
3.2.3.8. Prise en compte de la toxicité des matériaux	125
3.3. Bilan du cycle de vie et interprétation des résultats	126
3.3.1. Comparaison des procédés de traitements de surface par voie sèche	126
3.3.2. Comparaison des procédés de traitements de surface par voie sèche avec le dépôt électrolytique de chrome dur.....	130
3.3.3. Comparaison des procédés de refusion appliqués au cas de l'alliage auto-fondant NiCrBSi.....	132
3.3.4. Cas particuliers de la refusion laser <i>in situ</i>	135
3.3.4.1. Influence du matériau projeté	135

3.3.4.2. Influence de la densité d'énergie laser appliquée lors du traitement	135
3.3.4.3. Influence de la préparation de surface	136
3.4. Conclusion intermédiaire : synthèse relative à l'aspect environnemental des matériaux utilisés dans cette étude.....	137
Références bibliographiques du chapitre 3.....	138

Chapitre 4

Analyse structurale des dépôts

4.1 Etude métallographique des dépôts électrolytiques de chrome dur	145
4.2. Analyses morphologiques et chimiques des dépôts bruts de projection	146
4.3. Effet des paramètres d'irradiation laser sur l'état de refusion des revêtements	148
4.3.1. Dépôts obtenus par rechargement laser.....	148
4.3.1.1. Analyse de l'alliage NiCrBSi grade 1540-00	149
4.3.1.2. Analyse de l'alliage NiCrBSi grade 1560-00	150
4.3.2. Effet des paramètres opératoires d'irradiation laser sur la refusion laser <i>a posteriori</i> des revêtements.....	152
4.3.2.1. Influence de la puissance de refusion et du taux de recouvrement.....	153
4.3.2.2. Influence de la vitesse de refusion	157
4.3.2.3. Conclusion intermédiaire	159
4.4. Dépôts réalisés par projection plasma et refondus <i>in situ</i>	160
4.4.1. Influence du pas de balayage.....	160
4.4.2. Influence de l'état de surface du substrat avant refusion.....	162
4.4.3. Influence de la densité d'énergie laser.....	166
4.4.4. Etude des phases présentes dans les dépôts refondus.....	168
4.4.5. Ajout de particules céramiques réfractaires de carbures de tungstène.....	170
4.4.5.1. Observation des dépôts bruts de projection	171
4.4.5.2. Réalisation de dépôts composites par refusion laser <i>in situ</i>	174
4.4.5.2.1. Interaction laser / matériau.....	174
4.4.5.2.2. Microstructures des dépôts composites refondus.....	175
4.4.5.2.3. Analyse des phases présentes dans les dépôts composites	179
4.5. Conclusions du chapitre 4.....	181
Références bibliographiques du chapitre 4.....	182

Chapitre 5

Caractérisations mécaniques et chimiques des dépôts

5.1. Estimation de l'adhérence et de la cohésion des dépôts	187
5.1.1. Tests par plot-collé.....	187
5.1.2. Essais de rayure sur coupe métallographique	188
5.1.2.1. Estimation de la cohésion des dépôts.....	188
5.1.2.2. Estimation de l'adhérence des dépôts	190
5.1.3. Tests par indentation interfaciale	192

5.2. Propriétés mécaniques des revêtements étudiés	194
5.2.1. Ténacité des dépôts	194
5.2.2. Estimation de la dureté et du module d'élasticité des dépôts par microindentation	195
5.2.2.1. Microdureté des dépôts	195
5.2.2.2. Module d'élasticité par la relation de Marshall	196
5.2.3. Détermination de la dureté et du module d'élasticité des dépôts par nanoindentation	197
5.2.3.1. Comparaison des dépôts de NiCrBSi avec le chrome dur	197
5.2.3.2. Influence de l'ajout de particules céramiques réfractaires WC	200
5.3. Résistance au frottement des dépôts	201
5.3.1. Essais de frottement	202
5.3.2. Etude de la résistance à l'usure des dépôts de chrome dur	202
5.3.2.1. Aspect général	202
5.3.2.2. Influence de la charge appliquée	205
5.3.3. Etude de la résistance à l'usure des dépôts réalisés par rechargement laser et par projection thermique	206
5.3.3.1. Cas particulier de l'acier inoxydable austénitique	206
5.3.3.2. Cas de l'alliage auto-fondant NiCrBSi	207
5.3.3.2.1. Etude de l'usure des dépôts à l'échelle macro : comportement cyclique	207
5.3.3.2.2. Influence des oxydes dans le contact	208
5.3.3.2.3. Analyse chimique des sillons usés : détermination du mécanisme d'usure des dépôts de NiCrBSi	211
5.3.3.4. Résistance à l'usure des dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser <i>in situ</i>	215
5.3.3.4.1. Etude générale des dépôts refondus	215
5.3.3.4.2. Influence de la charge et de la vitesse : comparaison directe avec le chrome dur	218
5.3.3.4.3. Influence du partenaire de frottement	221
5.3.3.4.4. Influence de l'ajout de particules céramiques réfractaires de WC	222
5.3.3.5. Conclusions intermédiaires	225
5.4. Résistance à la corrosion des dépôts	226
5.4.1. Cas des dépôts électrolytiques de chrome dur	226
5.4.2. Résistance à la corrosion des dépôts de NiCrBSi	227
5.4.2.1. Etude des dépôts bruts de projection	227
5.4.2.2. Influence du traitement de refusion laser <i>in situ</i>	231
5.4.2.3. Influence de la densité d'énergie laser	233
5.4.2.4. Influence de l'ajout de WC dans la matrice métallique	236
5.4.3. Comportement des dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser <i>in situ</i> en condition de tribocorrosion simplifiée	237
Conclusions du chapitre 5	240
Références bibliographiques du chapitre 5	240
Conclusion générale et perspectives	243
Annexes	251
Publications et communications associées aux travaux de thèse	253

Définition des principaux acronymes

ACV : Analyse du Cycle de Vie

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

APS : *Atmospheric Plasma Spraying* (projection plasma atmosphérique)

D3E : Déchets des Equipements Electriques et Electroniques

HVOF : *High Velocity Oxy-Fuel* (projection à la flamme supersonique)

ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

IPPC: *Integrated Pollution Prevention and Control* (prévention et à la réduction intégrées de la pollution)

MTD : Meilleures Technologies Disponibles

OMS : Organisation mondiale de la santé

PVD : *Physical Vapor Deposition* (dépôt physique en phase vapeur)

REACH : *Registration and Authorization of Chemical Substances* (enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques)

RoHS : *Restriction of Hazardous Substances* (restriction de l'utilisation de substances dangereuses)

VHU : Véhicule Hors d'Usage

Figure i-1 - Evolution de la concentration en dioxyde de carbone de la Terre (analyse de bulles d'air emprisonnées 800 000 ans dans des carottes glaciaires provenant de l'Antarctique) [I-5].	10
Figure i-2 - Evolution de la fissuration (à gauche) et des contraintes résiduelle (à droite) avec la température de chromage, dans des conditions standards de traitement [I-21].	15
Figure i-3 - Principaux types de pollutions engendrées par l'électrodéposition de chrome [I-31].	17
Figure i-4 - Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.	22
Figure i-5 - Principe de l'interaction laser - matériau.	23
Figure i-6 - Comparaison des isothermes dans toute la pièce et dans le bain liquide lors d'une refusion [I-63].	25
Figure i-7 - Comparaison des isothermes dans toute la pièce et dans le bain liquide en rechargement laser [I-63].	26
Figure i-8 - Température de solidification en fonction de la vitesse de solidification pour différentes phases et morphologies d'un système donné [I-65].	27
Figure i-9 - Principe du rechargement laser avec une buse latérale (a) et une buse coaxiale (b).	29
Figure i-10 - Surface rechargée par laser (dépôt NiCrBSi, substrat acier C38).	29
Figure i-11 - Principe de la projection thermique [I-74].	30
Figure i-12 - Structure d'un dépôt obtenu par projection plasma [I-77].	31
Figure i-13 - Caractéristiques générales des dépôts obtenus par projection HVOF et par projection plasma [I-98].	34
Figure i-14 - Frontières des paramètres des différentes techniques de projection [I-108].	36
Figure i-15 - Effet de la température du substrat sur l'adhérence d'un dépôt de nickel sur un substrat en acier inoxydable [I-110].	37
Figure i-16 - Principe de la projection thermique combinée à un traitement laser [I-118].	38
Figure i-17 - Microstructures caractéristiques de Y-PSZ obtenues par projections continues (a) et alternées (b) de refusion simultanée à l'étape de projection APS [I-77].	40
Figure i-18 - Résultats des travaux des travaux d'Eguchi <i>et al.</i> sur l'évolution de la dureté de dépôts NiCrAlY en fonction du traitement appliqué [I-137].	40
Figure i-19 - Diagramme de phase du système B-Ni [I-152].	42
Figure i-20 - Abondance des éléments dans la croûte terrestre [I-160].	44
Figure i-21 - Itinéraires pour le transport des éléments métalliques dans l'environnement [I-172].	47
Figure i-22 - Evolution des principales variables étudiées entre 1900 et 2100 avec des ressources naturelles équivalentes aux ressources connues en 1970 (de 1900 à 1970 le modèle reproduit l'évolution des variables en question réellement constatée) [I-2].	49
Figure i-23 - Exemple du cycle de vie d'un traitement de surface développé et utilisé pour l'industrie automobile.	53
Figure i-24 - Déroulement d'une ACV, défini par les normes ISO 14040 et 14044 [I-194, I-195].	54
Figure ii-1 - Représentation générale de la méthode de calcul des impacts [II-6].	77
Figure ii-2 - Décomposition en procédés élémentaires de la réalisation d'un dépôt.	80
Figure ii-3 - Illustration de l'installation de projection thermique (APS ou HVOF).	82
Figure ii-4 - Profils asymétriques du faisceau issu du laser à diodes mesuré expérimentalement par un analyseur de faisceau, en trois et en deux dimensions pour deux optiques. L'échelle colorée présente la distribution d'énergie au point focal.	84
Figure ii-5 - Densité d'énergie en fonction de la distance entre la sortie du faisceau et le point d'impact pour les deux optiques utilisées.	85
Figure ii-6 - Structures de dépôts de NiCrBSi obtenus par projection APS : dépôt épais (a) et dépôt « mince » (b).	86
Figure ii-7 - Montage utilisé pour la refusion <i>a posteriori</i> des échantillons plasma.	86
Figure ii-8 - Montage utilisé pour la refusion laser <i>in situ</i> des échantillons.	87
Figure ii-9 - Principe de la microscopie confocale à champ étendu et exemple d'analyse sur un sillon usé.	90
Figure ii-10 - Critères de rugosité permettant de caractériser l'état de surface.	90
Figure ii-11 - Géométrie de la pointe Knoop : pyramide à base losange, angle au sommet dans le sens de la grande diagonale de 172,30°, angle transversal de 130,0°.	92
Figure ii-12 - Courbe caractéristique de nanoindentation.	92
Figure ii-13 - Principe de l'essai par plot-collé.	94
Figure ii-14 - Principe de l'essai d'indentation interfaciale [II-31].	95
Figure ii-15 - Principe de l'essai de rayure permettant de déterminer l'adhérence et la cohésion des dépôts.	96
Figure ii-16 - Paramètres définis par Hertz [II-35].	97
Figure iii-1 - Illustration schématique du déroulement de l'opération de chromage électrolytique.	106
Figure iii-2 - Frontière utilisée pour l'inventaire et l'analyse environnementale des dépôts réalisés par voie sèche.	110
Figure iii-3 - Mise en forme des matériaux utilisés dans cette étude [III-32].	119
Figure iii-4 - Bilans environnementaux de différents procédés de traitements de surface.	126
Figure iii-5 - Histogrammes d'impacts modélisant les dommages pondérés de différentes technologies de traitement de surface par voie sèche en fonction des caractéristiques du procédé et de leurs poids environnementaux, relatifs à NiCrBSi et AISI 316L déposés avec différents procédés (a) et à différents matériaux déposés par HVOF (b).	129
Figure iii-6 - Bilans environnementaux des procédés par voie sèche et du chromage dur.	131
Figure iii-7 - Bilans environnementaux de dépôts de chrome dur réalisés à partir de différentes sources d'électricité.	132
Figure iii-8 - Bilans environnementaux de différents procédés de refusion appliqués à un dépôt NiCrBSi.	133
Figure iii-9 - Bilans environnementaux des procédés de chromage dur et de refusion laser <i>in situ</i> .	134
Figure iii-10 - Bilans environnementaux de matériaux composites traités par le procédé de refusion hybride.	135

Figure iii-11 - Bilans environnementaux des procédés APS et de refusion laser en fonction de la puissance du laser.....	136
Figure iii-12 - Bilans environnementaux de dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser <i>in situ</i> avec et sans prétraitement du substrat.	136
Figure iv-1 - Coupe polie d'un dépôt électrolytique de chrome dur élaboré en courant continu.	145
Figure iv-2 - Surface polie (a) et brute de déposition (b et c) d'un dépôt électrolytique de chrome dur élaboré en courant continu.	145
Figure iv-3 - Interface et coupe polie d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par projection à la torche à plasma d'arc soufflé.	146
Figure iv-4 - Vue de dessus en fractographie (à gauche) et fractographie (coupe) d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par projection à la torche à plasma d'arc soufflé (à droite).	146
Figure iv-5 - Cartographie chimique des éléments constituant le dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00).	147
Figure iv-6 - Analyse chimique réalisée par EDS sur une coupe polie d'un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00).	147
Figure iv-7 - Etat de surface d'une surface brute de projection et courbe d'Abbott-Firestone déterminée par profilométrie confocale.	148
Figure iv-8 - Cartographie chimique des éléments présents dans le dépôt de NiCrBSi (grade 1540-00) réalisé par rechargement laser.	149
Figure iv-9 - Agrandissement et analyses chimiques de la bande à la limite de l'interface substrat/dépôt (dépôt NiCrBSi grade 1540-00).	150
Figure iv-10 - Microstructure du dépôt de NiCrBSi (grade 1540-00) obtenu par rechargement laser et cartographie chimique des éléments présents dans le dépôt réalisée sur une surface polie.	150
Figure iv-11 - Interface d'un dépôt de NiCrBSi (grade 1560-00) réalisé par rechargement laser.	151
Figure iv-12 - Coupe polie d'un dépôt NiCrBSi (grade 1560-00) réalisé par rechargement laser.	151
Figure iv-13 - Microstructure du dépôt de NiCrBSi (grade 1560-00) obtenu par rechargement laser et cartographie chimique des éléments présents dans le dépôt réalisée sur une surface polie.	152
Figure iv-14 - Optimisation des paramètres opératoires en vue d'une transition refusion laser <i>a posteriori</i> - refusion laser <i>in situ</i> . Les paramètres optimaux pour le passage à la refusion <i>in situ</i> sont ceux correspondant à l'état (E4), lorsque les revêtements sont refondus de manière continue, sans fissure et sans porosité.	153
Figure iv-15 - Dépôts plasma de NiCrBSi (grade 40) soumis à l'irradiance d'un faisceau laser à $v = 75$ m/min. L'irradiance est comprise entre 125 et 187,5 W/mm ² (a) et 250 et 375 (b).	153
Figure iv-16 - Dépôts de NiCrBSi (grade 40) refondus avec une focale de 0,8 x 2 mm ² , à P = 3 kW (a) et à 1,5 kW (b) (Microscope optique).	154
Figure iv-17 - Dépôts plasma de NiCrBSi (grade 1140-00) « épais » (a) et « mince » (b) refondus <i>a posteriori</i> à une puissance de 3 kW avec un recouvrement de 80%.	154
Figure iv-18 - Dépôts plasma de NiCrBSi « minces » (grade 1140-00) refondus <i>a posteriori</i> à P = 2 kW avec un recouvrement de 80% (a) et P = 3 kW avec un recouvrement de 50% (c) et illustration de la structure dendritique observée dans les deux cas (b).	155
Figure iv-19 - Fissure sur un dépôt « mince » de NiCrBSi (grade 1140-00) réalisé avec un recouvrement de 80% (P = 3kW) (à gauche) et dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) refondu <i>a posteriori</i> avec un recouvrement de 80% (P = 3kW) (à droite).	155
Figure iv-20 - Profil de concentration réalisé sur un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) élaboré par projection plasma et refondu sous irradiance laser <i>a posteriori</i>	156
Figure iv-21 - Influence de la densité d'énergie laser sur l'épaisseur fondue pour les alliages NiCrBSi (grades 1140-00 et 1160-00) déterminée par refusion laser <i>a posteriori</i>	156
Figure iv-22 - Surfaces de dépôt de NiCrBSi (grade 60) refondu <i>a posteriori</i> réalisé :	158
Figure iv-23 - Topographie observée par profilométrie 3D de la surface d'un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) refondu <i>a posteriori</i> : à une vitesse de 30 m/min réalisé avec un recouvrement R de 10% et P = 3kW (a), R de 50% et P = 3kW (b), R de 50% et P = 2kW (c) et à une vitesse de 75 m/min avec R de 50% et P = 3kW (d).	159
Figure iv-24 - Topographie de la surface d'un dépôt de NiCrBSi (grade 60) refondu <i>a posteriori</i> à une vitesse de 30 m/min réalisé à P = 3kW (à gauche) et P = 2kW (à droite) avec un recouvrement de 50%.	159
Figure iv-25 - Couplage géométrique entre la tache de poudre et le spot laser sur une surface traitée.	160
Figure iv-26 - Zone non traitée par le laser lors de la refusion <i>in situ</i> d'un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) réalisé avec un pas de projection de 6 mm, à des densités d'énergie laser de 1875W/mm ² (a) et 1250 W/mm ² (b).	161
Figure iv-27 - Fissure sur un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) réalisé avec un pas de projection de 4 mm ; et représentation schématique de la section transversale du dépôt.	161
Figure iv-28 - Etat de surface de différents échantillons refondus avec un pas de balayage de 3,5 (a), 4 (b) et 6 mm (c), avec le même nombre de passes.	162
Figure iv-29 - Interface et analyse chimique d'un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) réalisé par refusion laser <i>in situ</i>	163
Figure iv-30 - Etats de surface d'une surface dégraissée et sablée (a), rectifiée (b) avant la réalisation de l'essai de refusion simultanée.	163
Figure iv-31 - Analyse chimique de la surface au préalable dégraissée et sablée de l'acier C38 après une projection de quelques particules de NiCrBSi (grade 1160-00) et cartographie chimique des éléments qui la composent.	164
Figure iv-32 - Particules de NiCrBSi accrochées au substrat en acier rectifié traité par refusion <i>in situ</i> après une seule passe de traitement et cartographie chimique des éléments qui composent cet échantillon.	164
Figure iv-33 - Interface de deux échantillons (NiCrBSi, grade 1140-00) refondus sur une surface dégraissée et sablée avec de l'alumine de type corindon (a) et d'autre part une surface non dégraissée et non sablée (b).	165
Figure iv-34 - Profil de concentration sur une coupe métallographique de l'interface d'un dépôt refondu sur une surface dégraissée et sablée (a) et une surface rectifiée, non dégraissée et non sablée (b).	165
Figure iv-35 - Dépôt de NiCrBSi (grade 1140-00) réalisé par refusion laser <i>in situ</i> à une densité d'énergie laser de 1100 W/mm ²	167

Figure iv-36 - Evolution de la température en surface des pions, au niveau de la zone irradiée, en fonction de la densité d'énergie laser et du nombre de passes de traitement, déterminée par analyses thermiques.	167
Figure iv-37 - Microstructures d'un dépôt NiCrBSi (grade 1160-00) réalisé par rechargement laser (a) et par le procédé hybride (projection APS refusion laser <i>in situ</i>) à 1875 W/mm ² (b) et 1250 W/mm ² (x 5000) (c).	168
Figure iv-38 - Diffractogrammes des différents dépôts de NiCrBSi (grade 60) et de la poudre utilisée pour sa réalisation.	169
Figure iv-39 - Morphologies des poudres utilisées dans l'étude (NiCrBSi obtenu par atomisation gazeuse, à gauche et WC, fondue et broyée, à droite).	171
Figure iv-40 - Microstructure et cartographie d'un dépôt composite de NiCrBSi-WC (25%).	172
Figure iv-41 - Dépôt de NiCrBSi-WC (10%) réalisé par projection plasma (a) et agrandissement (b).	172
Figure iv-42 - Diffractogramme de dépôts NiCrBSi-WC avec différents pourcentages réalisés par projection plasma seule.	173
Figure iv-43 - Partie réelle (n) et imaginaire (k) de l'indice de réfraction du tungstène (à gauche) et facteurs de réflexion énergétique (R) et d'absorption (A) du tungstène (à droite, calculés à partir de la partie à gauche en incidence normale). $A = 1 - R$, échantillon suffisamment épais pour être opaque (échantillon semi infini) [IV-12].	174
Figure iv-44 - Partie réelle (n) et imaginaire (k) de l'indice de réfraction du nickel (à gauche) et facteurs de réflexion énergétique (R) et d'absorption (A) du nickel (à droite, calculés à partir de la figure de gauche en incidence normale). $A = 1 - R$, échantillon semi infini, suffisamment épais pour être opaque [IV-12].	175
Figure iv-45 - Microstructures des dépôts de NiCrBSi - WC en faisant varier le pourcentage massique de WC entre 0 et 50, obtenus en refusion <i>in situ</i>	176
Figure iv-46 - Profil de concentration réalisé sur un précipité « blanc » observé dans la microstructure d'un dépôt de NiCrBSi-WC (10%) réalisé par refusion <i>in situ</i>	176
Figure iv-47 - Micrographie du dépôt NiCrBSi-WC (25%) et cartographie chimique de ses éléments.	177
Figure iv-48 - Répartition des amas de W dans un dépôt de NiCrBSi-WC (25%) sur une coupe transversale de ce dépôt et agrandissement d'une zone localisée, où sont réalisés deux profils de concentration.	178
Figure iv-49 - Diffractogrammes des poudres utilisées pour réaliser les dépôts. Comparaison par rapport à la poudre NiCrBSi seule (a) et la poudre WC seule (b).	179
Figure iv-50 - Diffractogrammes des différents dépôts réalisés par refusion laser <i>in situ</i>	180
Figure iv-51 - Porosité piégée à l'interface (a) et précipité de WC (b) d'un dépôt composite réalisé par refusion laser <i>in situ</i>	181
Figure v-1 - Evolution de l'aire du cône projeté en fonction de la charge appliquée (essai relatif à la cohésion des dépôts).	189
Figure v-2 - Fissures horizontales dans un dépôt de chrome dur après un essai de rayure sur une coupe métallographique à une charge de 65 N (a) et dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser <i>in situ</i> dans les mêmes conditions de test (b).	190
Figure v-3 - Cône projeté après essai de rayure sur un dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser <i>in situ</i> ($D = 1250 \text{ W/mm}^2$) ($F = 50 \text{ N}$) (a) et par projection thermique ($F = 30 \text{ N}$) (b).	190
Figure v-4 - Evolution de l'aire du cône projeté en fonction de la charge appliquée (essai relatif à l'adhérence des dépôts).	191
Figure v-5 - Interfaces dépôt/substrat après essais de rayure sur les différents échantillons.	192
Figure v-6 - Ténacité interfaciale des différents échantillons.	193
Figure v-7 - Evolution de la longueur moyenne de la fissure mesurée à l'interface en fonction de la charge d'indentation appliquée.	194
Figure v-8 - Dureté Knoop et module d'Young apparent (E_c) d'un dépôt de NiCrBSi - réalisé par rechargement laser, projection APS et refusion laser <i>in situ</i> ($1250 < D \text{ (W/mm}^2) < 1875$) - et d'un dépôt de chrome dur (moyennes et écart-types obtenus avec 20 mesures valides).	197
Figure v-9 - Courbes charge - déplacement typiques, obtenues avec une charge de 30 mN, avec un indenteur Berkovich, sur les dépôts bruts de projection et refondus <i>in situ</i> ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$).	198
Figure v-10 - Schéma illustrant la détermination du rapport entre le taux de déformation plastique W_p et W_t , somme du taux de déformation élastique W_e et du taux de déformation plastique W_p , à partir d'une courbe charge - déplacement ($F = 30 \text{ mN}$).	198
Figure v-11 - Histogramme représentant les résultats de nanoindentation pour les différents échantillons obtenus sous une charge de 30 mN, avec une pointe de type Berkovich.	199
Figure v-12 - Microduretés des différents échantillons composites réalisés sur des coupes transversales.	200
Figure v-13 - Evolution du module d'élasticité et de la pression moyenne de contact des différents échantillons obtenue par nanoindentation instrumentée, avec une pointe Berkovich, à 30 mN.	201
Figure v-14 - Courbe de frottement obtenue à partir d'un essai pion disque pour un dépôt de chrome dur ($F = 2 \text{ N}$, $v = 50 \text{ cm/s}$, bille 100Cr6) (a) et vue du sillon correspondant par profilométrie confocale (b).	203
Figure v-15 - Analyse chimique réalisée sur une accumulation de débris dans la trace d'usure d'un dépôt de chrome dur.	204
Figure v-16 - Sillon d'usure d'un dépôt de chrome dur après un essai tribologique sur une distance de 10 km (bille 100Cr6, $F = 2 \text{ N}$) par MEB : vue générale (a), agrandissements (b) et (c) et morphologie typique des débris observés (d).	204
Figure v-17 - Sillons usés d'un acier inoxydable austénitique de type AISI 316L déposé par rechargement laser (a) et par projection HVOF (b).	207
Figure v-18 - Courbes de frottement typiques obtenues à partir d'un essai pion disque pour les dépôts de NiCrBSi réalisés par rechargement laser et par projection APS ($F = 2 \text{ N}$, $v = 50 \text{ cm/s}$, bille 100Cr6) (a) et débris observés pour un dépôt de NiCrBSi obtenu par rechargement laser (b).	208
Figure v-19 - Présence d'une accumulation de débris en bout de sillon d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par rechargement laser, après un essai tribologique en mode linéaire ; et analyse chimique du sillon et des débris.	211
Figure v-20 - Cartographie de la composition chimique effectuée dans le sillon usé d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par rechargement laser après un essai tribologique ($F = 2 \text{ N}$, $v = 50 \text{ cm/s}$, bille 100Cr6).	212
Figure v-21 - Cartographie des éléments chimiques présents sur la surface usée de la bille ayant frotté sur le dépôt NiCrBSi réalisé par rechargement laser.	212

Figure v-22 - Morphologie du sillon usé d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par projection plasma après un essai tribologique ($F = 2N$, $v = 50\text{cm/s}$, bille 100Cr6) et analyse chimique moyenne effectuée dans ce sillon.	213
Figure v-23 - Analyse chimique moyenne effectuée sur la surface de la bille ayant frotté sur un dépôt de NiCrBSi réalisé par projection plasma après un essai tribologique ($F = 2N$, $v = 50\text{cm/s}$, bille 100Cr6).	213
Figure v-24 - Traces d'usure des dépôts de NiCrBSi réalisés par projection plasma (a) et par rechargement laser (b) après l'essai tribologique (obtenues par profilométrie confocale).	215
Figure v-25 - Sillon usé d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser <i>in situ</i> après un essai tribologique ($F = 2N$, $v = 50\text{cm/s}$, bille 100Cr6). Morphologie (a), cartographie de la composition chimique (b) et analyse chimique moyenne (c).	216
Figure v-26 - Cartographie des éléments chimiques présents sur la surface usée de la bille ayant frotté sur le dépôt NiCrBSi réalisé par refusion laser <i>in situ</i>	217
Figure v-27 - Traces d'usure des dépôts refondus en fonction de la densité d'énergie laser observées par profilométrie confocale.	217
Figure v-28 - Evolution des courbes de frottement d'un dépôt de NiCrBSi refondu avec la charge appliquée ($D = 1875\text{ W/mm}^2$).	219
Figure v-29 - Images MEB des sillons après essais tribologiques sur des dépôts de NiCrBSi refondus, en faisant varier la charge ($D = 1875\text{ W/mm}^2$).	220
Figure v-30 - Variation de la perte de masse en fonction du rapport entre la dureté (H) de la bille et la dureté du matériau considéré (d'après [V-27]).	221
Figure v-31 - Agrandissement de la trace d'usure d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser <i>in situ</i> après essai tribologique avec une bille WC-Co et analyse chimique du sillon.	222
Figure v-32 - Coefficients de frottement des différents échantillons en fonction du pourcentage massique de WC dans le dépôt de NiCrBSi élaboré par refusion laser <i>in situ</i> (a) et profondeurs de pénétration des billes au cours de l'essai tribologique (b).	223
Figure v-33 - Image MEB et cartographie chimique du sillon d'usure de l'échantillon NiCrBSi-WC (50%), élaboré par refusion laser <i>in situ</i> , après essai tribologique.	223
Figure v-34 - Images MEB et compositions chimiques de la surface des billes ayant frotté sur les échantillons : NiCrBSi, NiCrBSi-WC (5%), NiCrBSi-WC (10%) (a) ; NiCrBSi-WC (25%) et NiCrBSi-WC (50%) (b).	224
Figure v-35 - Cavités présentes dans les sillons usés des échantillons NiCrBSi-WC (50%) (a) et NiCrBSi-WC (25%) (b).	224
Figure v-36 - Courbes de polarisation typiques obtenues avec différents électrolytes pour un dépôt de chrome dur (résultats obtenus pour 10 essais, pour chaque milieu).	226
Figure v-37 - Courbes typiques de polarisation d'un dépôt NiCrBSi réalisé par projection plasma (moyennes de 10 essais).	228
Figure v-38 - Observations du dépôt brut de projection après un essai de corrosion dans NaCl (3,5% en masse ; $C = 0,612\text{ mol/L}$) en coupe (a), en surface (b) et (c) et évolution de la teneur en élément chlore en utilisant la méthode EDS (d).	229
Figure v-39 - Circuits équivalents utilisés pour décrire le comportement du dépôt NiCrBSi réalisé par projection APS dans une solution de NaCl ($C = 0,612\text{ mol/L}$).	230
Figure v-40 - Diagrammes d'impédance typiques (représentatifs de 10 essais) dans la représentation de Bode (a) et de Nyquist (b) du dépôt NiCrBSi réalisé par projection plasma (même milieu NaCl).	231
Figure v-41 - Courbes typiques de polarisation (représentatives de 10 essais) obtenues dans différents électrolytes d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser <i>in situ</i> ($D = 1875\text{ W/mm}^2$).	232
Figure v-42 - Courbes de polarisation des dépôts refondus en fonction de la densité d'énergie laser (dans NaCl, $C = 0,612\text{ mol/L}$) (10 essais représentatifs dans les deux cas).	234
Figure v-43 - Observation et analyse chimique des produits de corrosion (Z1) formés à la surface des dépôts refondus après un essai dans NaCl ($C = 0,612\text{ mol/L}$). Z2 est une zone non corrodée servant à la comparaison.	235
Figure v-44 - Diagrammes d'impédance typiques (10 essais représentatifs) des dépôts refondus en fonction de la densité d'énergie laser dans la représentation de Bode (à gauche) et de Nyquist (à droite).	235
Figure v-45 - Courbes de polarisation des dépôts composites dans NaCl ($C = 0,612\text{ mol/L}$).	236
Figure v-46 - Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps de vieillissement pour un alliage de NiCrBSi réalisé par refusion laser <i>in situ</i>	237
Figure v-47 - Observation de piqûres sur un alliage de NiCrBSi après 1200 h en brouillard salin.	238
Figure v-48 - Observation de différentes zones dans le sillon de l'échantillon vieilli 1200 h après un essai tribologique.	239
Figure c-1 - Schéma synoptique de la démarche adoptée dans cette thèse.	246

Tableau i-1 - Emission de CO ₂ pour différents types de voitures [I-8].	10
Tableau i-2 - Conditions générales de chromage [I-17].	14
Tableau i-3 - Constantes physiques du chrome [I-17].	14
Tableau i-4 - Principales propriétés des dépôts électrolytiques de chrome dur [I-26].	16
Tableau i-5 - Classement des substances dangereuses par le règlement REACH [I-9].	19
Tableau i-6 - Comparaison de certaines caractéristiques du laser à diodes vis à vis d'autres types de lasers [I-59].	30
Tableau i-7 - Espérance de vie de certains métaux en 1998 [I-163].	44
Tableau i-8 - Comparaison du chiffre d'affaire de différentes techniques de traitement de surface [I-47].	47
Tableau i-9 - Comparaison du coût de fabrication d'un dépôt épais (e = 250 µm) réalisé par projection thermique et par chromage dur dans le cas d'une pièce mécanique (Ø = 50 mm, l = 500 mm) [I-47].	48
Tableau i-10 - Présentation des logiciels les plus utilisés pour des ACV.	57
Tableau ii-1 - Détermination du meilleur éco-indicateur pour l'étude à réaliser. Ce tableau est obtenu à partir du logiciel SimaPro, en relation avec la définition des objectifs et des systèmes à étudier.	75
Tableau ii-2 - Répartition des domaines d'impacts par l'EI 99 [II-6].	76
Tableau ii-3 - Composition chimique des poudres (issues de la société Höganäs) utilisées en projection plasma et HVOF.	82
Tableau ii-4 - Paramètres de projection.	82
Tableau ii-5 - Composition chimique des poudres (issues de la société Höganäs) utilisées en rechargement laser.	83
Tableau ii-6 - Paramètres de rechargement laser.	83
Tableau ii-7 - Paramètres utilisés pour la refusion laser <i>in situ</i> .	87
Tableau ii-8 - Paramètres de mesure par diffraction de rayons X.	91
Tableau ii-9 - Propriétés mécaniques des partenaires de friction.	96
Tableau ii-10 - Principaux paramètres des essais en brouillard salin neutre.	98
Tableau iii-1 - Paramètres utilisés pour dégraisser les surfaces avant chromage [III-1].	107
Tableau iii-2 - Paramètres utilisés pour activer les surfaces avant chromage [III-1].	107
Tableau iii-3 - Consommations nécessaires à la réalisation du dépôt de chrome dur [III-1].	109
Tableau iii-4 - Traitement final des bains [III-1].	109
Tableau iii-5 - Compositions chimiques des poudres considérées dans cette étude [III-6].	110
Tableau iii-6 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1 kg de chrome [III-8].	112
Tableau iii-7 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de Co [III-8].	113
Tableau iii-8 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de Fe [III-8, III-16].	114
Tableau iii-9 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de Mo [III-18, III-19].	114
Tableau iii-10 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de Ni [III-8, III-20].	115
Tableau iii-11 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1kg de Si [III-8].	116
Tableau iii-12 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1kg de W [III-8, III-25].	117
Tableau iii-13 - Ressources nécessaires pour produire 1kg d'acier inoxydable AISI316L [III-27, III-28].	117
Tableau iii-14 - Estimation des quantités de poudres utilisées pour les dépôts réalisés par voie sèche.	118
Tableau iii-15 - Inventaire des données relatives à l'atomisation gazeuse des poudres.	119
Tableau iii-16 - Procédure de préparation des surfaces à revêtir avant projection thermique.	120
Tableau iii-17 - Paramètres nécessaires à l'élaboration et à l'évaluation environnementale des dépôts réalisés par voie sèche.	121
Tableau iii-18 - Paramètres considérés pour les différents procédés de refusion de l'alliage NiCrBSi.	122
Tableau iii-19 - Taux d'usure et potentiels de corrosion de différents dépôts en fonction du traitement de surface appliqué pour leur obtention.	124
Tableau iii-20 - Impacts relatifs au recyclage des différents dépôts.	125
Tableau iv-1 - Analyse chimique réalisée par EDS des éléments présents dans le dépôt et dans la Zone Affectée Thermiquement pour les dépôts NiCrBSi grade 1560-00 et 1540-00.	149
Tableau iv-2 - Analyse chimique réalisée par EDS des éléments présents dans le dépôt.	150
Tableau iv-3 - Analyse chimique réalisée par EDS des éléments présents dans le dépôt.	151
Tableau iv-4 - Paramètres moyens de l'état de surface des différents échantillons.	157
Tableau iv-5 - Rendement de déposition selon les différentes configurations adoptées pour réaliser la dernière passe de lissage de l'état de surface par refusion.	157
Tableau iv-6 - Analyse chimique réalisée par EDS des éléments présents dans les dépôts réalisés par refusion laser <i>in situ</i> en fonction de la densité d'énergie laser (pourcentages massiques).	167
Tableau iv-7 - Composition chimique des différents échantillons, déterminée par EDS.	176

Tableau iv-8 - Synthèse des principales observations propres aux microstructures des dépôts composites.	178
Tableau v-1 - Résultats des essais de traction par la méthode du plot-collé (moyennes et écart-types obtenus avec 10 mesures).	187
Tableau v-2 - Ténacités à l'interface de deux dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser <i>in situ</i> ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$) en fonction de la préparation de surface (moyenne obtenue à partir de 20 mesures valides)	193
Tableau v-3 - Ténacités des différents échantillons.	195
Tableau v-4 - Microduretés Vickers et Knoop des échantillons (moyennes et écart-types obtenus avec 20 mesures valides dans les deux cas).	195
Tableau v-5 - Taux d'usure des dépôts de chrome dur en fonction de la bille utilisée pour les essais ($d = 10 \text{ km}$, $F_N = 2 \text{ N}$, $v = 50 \text{ cm/s}$).	205
Tableau v-6 - Evolution du taux d'usure des dépôts de chrome dur en fonction de la charge appliquée ($d = 10 \text{ km}$, $v = 50 \text{ cm/s}$, bille 100Cr6).	205
Tableau v-7 - Enthalpies de formation (à 25°C) des principaux oxydes pouvant apparaître lors du contact entre une bille d'acier 100Cr6 et un dépôt de NiCrBSi [V-25].	209
Tableau v-8 - Contraintes en traction maximum en surface des différents échantillons, définies à partir du modèle de Von Mises dans le cas d'un contact allié NiCrBSi sur acier 100Cr6. ()	214
Tableau v-9 - Taux d'usure, obtenus par le modèle d'Archard, des dépôts de NiCrBSi réalisés par rechargement laser et par projection APS.	214
Tableau v-10 - Taux d'usure des dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser <i>in situ</i> en fonction de la densité d'énergie laser (selon le modèle d'Archard).	217
Tableau v-11 - Taux d'usure (déterminés par le modèle d'Archard) des échantillons de NiCrBSi réalisés par refusion laser <i>in situ</i> en fonction de la charge appliquée et de la vitesse au cours de l'essai tribologique ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$).	219
Tableau v-12 - Valeurs des densités de courant et des potentiels de corrosion (dans différents électrolytes), d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par différentes technologies et d'un dépôt électrolytique de chrome dur.	233
Tableau v-13 - Potentiels de corrosion et densités de courant de corrosion des dépôts composites dans NaCl ($C = 0,612 \text{ mol/L}$).	236
Tableau c-1 - Caractéristiques principales d'un dépôt NiCrBSi refondu <i>in situ</i> et comparaison directe avec un même dépôt brut de projection et un dépôt électrolytique de chrome dur.	247

Introduction

Face à différents constats pouvant menacer à plus ou moins long terme la vie humaine sur la Terre, la prise en compte de l'environnement par la société et par le monde industriel en particulier est de plus en plus nécessaire. Outre la croissance démographique, l'augmentation des consommations individuelles et la surexploitation des ressources qui épuisent les écosystèmes en accumulant les rejets dans l'air, la terre et l'eau, le changement climatique a été aussi identifié comme un des plus grands défis auxquels les nations (citoyens et entreprises) vont être confrontées au cours des décennies à venir. Actuellement, l'empreinte écologique de la planète relative aux consommations de ressources naturelles excède de 30% ses capacités à les régénérer et au rythme de cette consommation, l'Humanité aura besoin de deux planètes vers 2030 pour répondre à ses besoins [i-1]. La dégradation du climat pourrait entraîner des changements significatifs dans l'utilisation des ressources, les activités économiques et la production industrielle et plusieurs millions de personnes pourraient en être victimes.

Pour y répondre au niveau mondial, différents projets ont vu le jour entre 1972 avec la publication des premiers travaux du Club de Rome [i-2] et 2009, avec le Sommet de Copenhague, pour fixer un cadre législatif au développement durable, développement équilibré entre progrès économique, équité sociale et respect de l'environnement. Pour réduire de 20% ses émissions de gaz à effet de serre d'ici 2020, l'Union Européenne a mis en place le paquet « énergie - climat » englobant une série de directives imposées à chaque pays européen. Dès 1992, lors du Sommet de la Terre à Rio, elle s'est engagée à développer, dès le début du 21^{ème} siècle, une politique intégrée des produits ayant pour but d'en réduire les impacts sur l'environnement tout au long de leur cycle de vie en encourageant l'éco-conception. Il s'agit d'une démarche systématique qui prend en compte les impacts d'un produit ou d'un procédé sur l'environnement afin de les réduire, en préservant la qualité de son usage et en considérant toutes les étapes du cycle de vie, de l'extraction des matières premières jusqu'à la fin de vie. De la même façon, en France, le Grenelle de l'environnement a pris un certain nombre de décisions pour freiner les phénomènes anthropiques conduisant à la dégradation de la planète.

Par rapport à ces vastes projets, l'objet de cette étude est nécessairement réduit puisqu'il se focalise sur des traitements de surface plus éco-respectueux dans le secteur de la mécanique dont tous les procédés d'élaboration présentent des impacts sur l'environnement. Mais en réduisant la pollution dans ce secteur, l'éco-conception peut se montrer une réelle source d'innovation technique permettant également une réduction des coûts pour les industriels qui en auront pris conscience.

Cette thèse est liée au projet ECOSURF¹ couplant éco-conception et traitements de surface, labellisé par le pôle Véhicule du Futur sur le thème Véhicule Propre en 2007. Dans une perspective de développement durable, ce pôle de compétitivité à la fois alsacien et franc-comtois veut devenir « *une référence européenne pour la conception, la production, l'expérimentation et le déploiement de véhicules et technologies pour la mobilité urbaine et périurbaine* » [i-3]. A ce titre il encourage et labellise des projets de recherche axés sur les matériaux et procédés propres respectueux de l'environnement. Ce projet concerne donc entre autres le secteur du transport, qui contribue lourdement à la pollution de l'air et à l'aggravation de l'effet de serre, participant pour un tiers à la consommation totale d'énergie et pour 34% (en 2006) à l'émission de CO₂ [i-4] auquel se rajoutent le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azotes (NO_x), les hydrocarbures imbrulés (C_xH_y) et les particules émises par les moteurs thermiques. Toutes ces pollutions sont principalement liées à l'utilisation des véhicules, phase la plus visible pour l'automobiliste, mais toutes les phases du cycle de vie de ces véhicules contribuent également à la détérioration de l'environnement. Certes, les

¹ Ce travail de thèse a été mené dans le cadre du projet ECOSURF, qui a été porté par un partenariat tripartite associant le LISS de l'INSA de Strasbourg, le LERMPS de l'UTBM et le CRITT IREPA LASER. Ce projet a été labellisé le 29 novembre 2006 par le Pôle Véhicule du Futur et financé par la Région Alsace (décision du 4 mai 2007).

constructeurs travaillent sur la diminution des consommations énergétiques et sur des motorisations alternatives moins polluantes, mais la pression résultant des directives européennes (Véhicules Hors d'Usage VHU, Déchets des Equipements Electriques et Electroniques D3E, *Restriction of Hazardous Substances* RoHS...), les exigences des donneurs d'ordre et la prise de conscience des clients, rendent maintenant incontournable la pratique de l'éco-conception par les entreprises.

Aussi, face aux exigences techniques mais aussi de plus en plus aux contraintes environnementales, de nombreux industriels s'interrogent quant au meilleur choix des matériaux et procédés à utiliser. Dans ce contexte, le principal objectif de cette thèse est de trouver des alternatives par voie sèche aux dépôts de chrome dur. Cette électrodéposition de chrome a été pendant longtemps une technologie fort répandue pour la création de dépôts épais ($e \geq 50 \mu\text{m}$), mais aussi pour la restauration de pièces usées. La dureté élevée des dépôts (HV $\sim 8 - 10 \text{ GPa}$) couplée à leur résistance à l'usure, leur bonne usinabilité, leur bonne résistance à la corrosion et leur excellente rentabilité en ont fait un procédé privilégié pour de nombreuses applications, notamment pour des pièces de géométrie complexe. Industriellement utilisé dès 1926, ce chromage a été remis en cause ces dernières années, à cause de la teneur élevée en Cr(VI) des bains acides d'électrolyse. Diverses législations ont imposé des mesures de sécurité sur les procédures de traitement des déchets pour diminuer la pollution environnementale et réduire au minimum les risques sanitaires. Ces lois augmentent les coûts du chromage et vont s'intensifier à l'avenir, favorisant le choix de solutions alternatives.

Parmi les substances dangereuses ou nocives, à remplacer dans le cadre de la directive VHU, le chrome hexavalent, Cr(VI) figure en bonne place, classé dans la famille des CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique). Il est nécessaire d'éviter dorénavant la présence de cet élément toxique dans les matériaux massifs mais également à leur surface, car susceptible de diffuser en cours d'utilisation ou en fin de vie. Les solutions palliatives au Cr(VI), faisant appel au Cr(III), semblent jusqu'ici adaptées aux couches minces. Concernant les dépôts épais, le procédé électrochimique permet un traitement rapide, homogène et économique des pièces suspendues dans des cuves ou placées en vrac ou dans des tonneaux. Toutefois, en plus du Cr(VI), les produits chimiques utilisés sont de plus en plus concernés par les restrictions d'utilisation (Règlement REACH), voire des interdictions, en raison de leur impact sur la santé et l'environnement. La recherche de solutions alternatives utilisant des solutions aqueuses moins toxiques est déjà une source de progrès, mais n'enlève pas le problème du traitement des effluents, très onéreux. Pour remplacer le chromage électrolytique, cette thèse fait donc appel aux techniques de dépôt par voie sèche : projection thermique et/ou refusion par laser, qui, moyennant la levée des verrous qui subsistent, est une solution élégante au problème des effluents et de la mise en œuvre du règlement REACH. D'un point de vue environnemental, les traitements par voie sèche sont assez bien considérés grâce au nombre réduit d'étapes nécessaires à l'application du dépôt par rapport au chrome dur - sans que les dépôts utilisés industriellement comme alternative au chrome dur n'aient fait jusqu'ici l'objet d'un bilan environnemental justifié.

Les applications des dépôts de chrome dur sont nombreuses et variées, aussi plusieurs procédés alternatifs voire plusieurs matériaux alternatifs seront nécessaires. La projection thermique peut être un choix approprié : comme l'électrodéposition de chrome dur, cette technologie permet de déposer des couches épaisses avec une dureté élevée, une bonne résistance à l'usure et à la corrosion en fonction des matériaux appliqués. De plus, elle offre une excellente flexibilité dans le choix des matériaux à déposer, permettant de ce fait le choix d'un matériau spécifique pour une application donnée. Des dépôts de qualité ont été déjà obtenus par projection plasma atmosphérique (APS) et par projection supersonique (HVOF) qui a pu servir d'alternative au chrome dur, notamment dans l'industrie aéronautique.

La projection thermique utilisant des torches à plasma d'arc soufflé atmosphérique permet la mise en œuvre de débits de matière relativement importants par rapport à d'autres techniques et elle est suffisamment souple d'emploi pour revêtir des pièces de formes complexes. Les particules de poudre projetées sont fondues par la source plasma et simultanément accélérées en direction de la surface à revêtir sur laquelle elles s'écrasent en formant de petites lamelles microscopiques. L'empilement de ces lamelles conduit progressivement à la formation d'un dépôt caractérisé notamment par son taux de cohésion interne et par son adhérence au substrat. Mais cette microstructure particulière peut être dommageable pour certaines applications mécaniques, car les porosités peuvent être un facteur limitant par rapport à la tenue en corrosion des dépôts projetés. Ainsi, plusieurs études ont été menées ces dernières années pour conférer des propriétés spécifiques aux dépôts projetés thermiquement par refusion laser. Le dépôt réalisé par projection thermique est alors refondu en totalité ou seulement sur une partie de son épaisseur. Dans tous les cas, la structure résultante est très fine et dense, mais la solidification rapide consécutive au traitement de refusion peut induire de nombreuses fissures et des niveaux élevés de contraintes résiduelles, en raison de forts gradients thermiques. L'une des solutions alors envisagée peut consister à réaliser simultanément l'étape de projection et l'étape de refusion laser pour pallier cette dégradation, tout en conférant aux dépôts la finesse de structure et les caractéristiques résultant d'une refusion par irradiation laser *a posteriori*. Le traitement de refusion *in situ*, couche par couche, lors de l'élaboration du dépôt, apparaît comme une alternative intéressante dès lors que l'apport énergétique dans ce cas est intrinsèquement moindre et très certainement plus compatible avec une limitation des contraintes résiduelles induites et donc des dégradations associées. L'objectif de cette thèse est ainsi de modifier les caractéristiques de dépôts métalliques et composites par un traitement *in situ* de refusion par irradiation laser.

Pour répondre au mieux à la problématique posée du remplacement des revêtements épais de chrome dur, cette thèse se divise en cinq parties :

La première est une étude bibliographique qui après avoir situé le contexte environnemental de l'étude expose les raisons de la remise en cause des dépôts électrolytiques de chrome dur, à la fois facteur d'innovation pour certains secteurs industriels en évolution, mais aussi source d'économie pour les entreprises incitées à repenser leur mode de consommation d'énergie et la réduction de la pollution à la source (du fait de la mise en place d'une réglementation européenne accrue). Différentes solutions alternatives par voie sèche, détaillant matériaux et méthodes sont ensuite recensées. Enfin, l'éco-conception, au cœur des applications concrètes d'une politique de développement durable, est introduite.

La deuxième partie présente les procédés utilisés et les moyens de caractérisation permettant d'évaluer leurs performances : présentation des techniques d'élaboration par voie sèche, étude environnementale des dépôts, différentes techniques de caractérisations adoptées pour l'étude de ces dépôts et la manière dont elles sont appliquées pour répondre à la problématique de l'étude.

Le troisième chapitre présente l'analyse environnementale des dépôts réalisée après un inventaire détaillé, suivie d'une proposition de synthèse relative aux matériaux utilisés dans cette étude.

Dans une quatrième partie, l'analyse structurale des dépôts sélectionnés est présentée, tandis que le cinquième chapitre met en évidence les performances mécaniques et chimiques de ces dépôts et les interprète en s'appuyant sur les microstructures présentées au chapitre précédent.

L'analyse de l'ensemble de ces résultats conduit enfin à la conclusion générale et aux perspectives envisageables à la suite de cette étude.

Références bibliographiques

[i-1] OECD, (Organization for Economic Co-operation & Development) Environmental Outlook to 2030, 2008

[i-2] D. Meadows, D. Meadows, J. Randers, W. Behrens, Limits to Growth, Earth Island (1972).

[i-3] Présentation du Pôle Véhicule du Futur, disponible en ligne :
<http://www.vehiculedefutur.com/FR/le-pole/presentation-du-pole.html>, consulté le 13 juillet 2010.,

[i-4] V. Ramanathan, Y. Feng, Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives, Atmospheric Environment 43 (2009) 37-50.

Chapitre 1 - Contexte et Etat de l'art

1.1. Contexte de l'étude.....	9
1.1.1. Un sujet d'actualité	9
1.1.2. Les éléments de la problématique.....	9
1.1.3. Changements en perspective pour le secteur du transport.....	10
1.2. Remise en cause des dépôts électrolytiques de chrome dur : avantages et inconvénients	11
1.2.1. Importance des dépôts électrolytiques dans l'industrie mécanique.....	12
1.2.2. Principe général du dépôt électrolytique de chrome dur.....	13
1.2.3. Propriétés générales des dépôts.....	15
1.2.4. Les aspects nocifs de Cr(VI) sur la santé et l'environnement.....	16
1.2.5. Etat des lieux sur la législation	17
1.2.6. Enjeux industriels de la substitution	20
1.3. Solutions alternatives par voie sèche.....	21
1.3.1. Les procédés potentiellement intéressants par voie sèche	22
1.3.1.1. Traitements de surfaces par laser	22
1.3.1.2. La projection thermique	30
1.3.1.3. Les procédés hybrides.....	37
1.3.2. Autres matériaux de substitutions	41
1.3.3. Aspect environnemental : disponibilité de la ressource et toxicité des métaux.....	44
1.3.4. Aspect économique de la substitution.....	47
1.4. L'éco-conception, un outil au cœur de la politique de développement durable.....	48
1.4.1. Eco-conception et développement durable	48
1.4.2. Nécessité d'une démarche d'éco-conception dans le domaine de la mécanique.....	50
1.4.3. L'Analyse du Cycle de Vie (ACV).....	52
1.4.4. L'éco-conception des traitements de surface	57
1.5. Conclusion de la recherche bibliographique : démarche adoptée dans le cadre de cette thèse.	58
Références bibliographiques du chapitre 1.....	59

1.1. Contexte de l'étude

Des déclarations internationales récentes ont mis en évidence le problème majeur de l'approvisionnement en énergie de la population mondiale dû à l'amplification de la demande, couplé à la raréfaction de certaines ressources fossiles. De même la disponibilité de certaines matières premières, tout comme la ressource en eau, commencent à diminuer. Il est aussi plus que temps de restreindre la pollution à la source. Certains aspects de ces nouveaux enjeux concernent directement les mécaniciens dans différentes branches de leur discipline, avec par exemple, une remise en cause de la motorisation, de la conception et de la technologie des pièces mécaniques, de traitements ou de revêtements de surface.

1.1.1. Un sujet d'actualité

Dès 2005 l'Europe a prévu de ramener en 2020 la consommation énergétique de l'Union Européenne au niveau de 1990. Dans son discours du 27 avril 2009, devant la *National Academy of Science*, la *National Academy of Engineering* et le *National Health Institute*, le président Obama a précisé que le développement de nouvelles technologies, permettant de réduire les consommations d'énergie à l'échelle industrielle, serait prioritaire. L'objectif clairement exprimé est de réduire la production de CO₂ de plus de 80% d'ici 2050 [I-1].

Aussi, en juillet 2009 les chefs d'états du G8 réunis en Italie ont adopté une déclaration, faisant référence aux technologies dites « à bas carbone », volontariste, concise et détaillée, avec des objectifs chiffrés concernant l'amplitude du réchauffement climatique et la réduction des émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050. En prévision du sommet de Copenhague de décembre 2009, ce discours traduit la prise en compte des points de vue des pays émergents, comme la Chine et l'Inde. Cette déclaration vise à encourager et faciliter le développement, la diffusion et le transfert de technologies propres, réductrices d'émissions de carbone. Même si le sommet de Copenhague n'a pas complètement abouti, il reste que les prochaines décennies présenteront un challenge pour la protection de l'environnement et qu'en particulier, plusieurs défis vont devoir être relevés dans les domaines de la mécanique.

1.1.2. Les éléments de la problématique

Les nouveaux enjeux environnementaux se sont imposés suite à différents constats majeurs, actuellement largement acceptés par la communauté scientifique. Dès 1972, une équipe du MIT publie le rapport Meadows [I-2], commandé par le Club de Rome en 1970, où sont soulignés pour la première fois les dangers écologiques associés à la croissance économique et démographique mondiale. Depuis, besoins énergétiques des pays émergents et industrialisés, raréfaction de plusieurs ressources énergétiques - existence du « *Peak Oil* » [I-3], se déclinant également en « *Peak Gas* » -, acidification des océans due à la production de dioxyde de carbone [I-4], changement climatique dû à l'effet de serre ont fait et font l'objet encore actuellement de nombreuses études en proposant différents modèles [I-5] (Figure i-1).

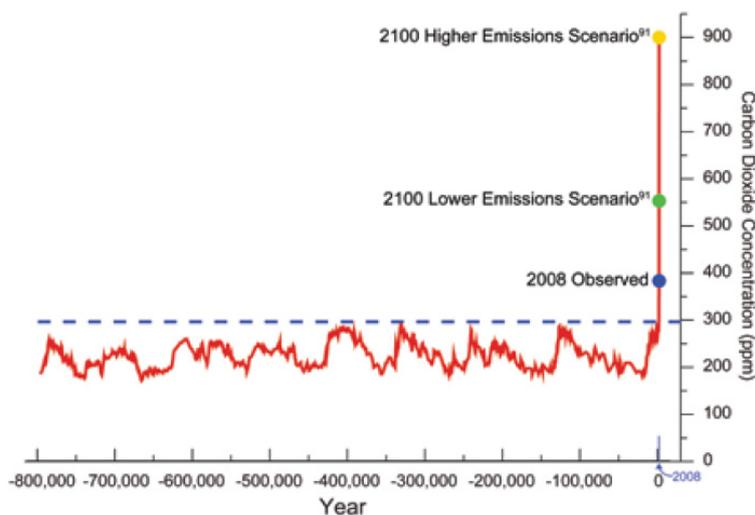


Figure i-1 - Evolution de la concentration en dioxyde de carbone de la Terre (analyse de bulles d'air emprisonnées 800 000 ans dans des carottes glaciaires provenant de l'Antarctique) [I-5].

1.1.3. Changements en perspective pour le secteur du transport

Les mécaniciens sont donc confrontés à divers challenges puisqu'il s'agit tout d'abord de mieux utiliser à l'avenir l'énergie sous toute ses formes et dans toutes ses applications, avec une amélioration des rendements et en évitant les gaspillages. Le secteur des transports, emblématique de l'ère du pétrole, est fortement concerné par les changements climatiques et les mutations qu'il implique. L'utilisation durable de l'énergie dans le domaine des transports conduit à une révision importante au niveau des moteurs ou des carburants. Grâce aux recherches sur l'aérodynamique interne des véhicules, la simulation numérique des écoulements et les cinétiques de combustion, de nombreux progrès ont été réalisés par les motoristes.

La remise en cause de l'origine de l'énergie motrice peut conduire à un « *reengineering* » du véhicule. Plusieurs exemples ont vu le jour, comme le concept de roue active (*Active Wheel*) qui consiste à loger les freins, la suspension et un moteur électrique dans le volume des roues. Les organes mécaniques traditionnels tels que le différentiel, l'embrayage, la boîte de vitesses sont ainsi remplacés par la mécatronique. La réduction des impacts environnementaux peut aussi passer par le choix de lubrifiants plus propres pour des applications tribologiques [I-6]. Par ailleurs, la réduction des frottements dans un bloc moteur peut permettre une réduction sensible des émissions polluantes [I-7]. La conception de l'habitacle peut alors être remise en cause en raison de la nouvelle répartition des masses et des inerties comme des efforts, tout en respectant les exigences de sécurité. Le transport aérien n'échappe pas à ce genre de remise en question et le recours à la turbopropulsion, moins gourmande en énergie, est évoqué pour les courtes, voire moyennes distances en même temps que se pose la question d'optimiser la capacité des avions.

Tableau i-1 - Emission de CO₂ pour différents types de voitures [I-8].

Emission d'une voiture...	Valeur (g CO ₂ /km)
électrique alimentée par de l'électricité provenant d'une centrale au fioul ou à charbon	253
à essence classique (performance moyenne de 2008)	161
électrique alimentée par de l'électricité provenant d'une centrale à gaz	114
à essence classique (performance moyenne de 2020)	109
électrique roulant aujourd'hui en Europe	101
électrique alimentée par une centrale nucléaire	11

L'observation du tableau i-1 montre que la voiture électrique apporte une solution peu efficace à l'épuisement des ressources fossiles. En effet, si le véhicule électrique permet d'éradiquer la pollution locale due aux gaz d'échappement, le bilan environnemental global n'est pas systématiquement avantageux par rapport au véhicule thermique [I-8]. De plus, si le véhicule électrique est rechargé avec de l'électricité provenant de centrales à charbon, au fioul ou au gaz, c'est-à-dire les deux tiers de l'électricité mondiale, le bilan est plus favorable au véhicule diesel ou essence. On voit bien ici la nécessité de faire un bilan environnemental global permettant de quantifier plus clairement les impacts environnementaux. Ainsi, le Bilan Carbone, développé par l'ADEME en 2001, est un outil destiné à comptabiliser de façon globale les émissions de gaz à effet de serre de toute organisation : entreprises industrielles ou tertiaires, administrations, collectivités, territoire. Mais un Bilan Carbone reste une analyse environnementale portant sur un seul critère.

Dans un même ordre d'idée mais avec une approche multicritères, l'éco-conception intègre, par une analyse rigoureuse du cycle de vie des produits ou des procédés (ACV), tous leurs impacts sur l'environnement et offre la possibilité de les réduire en respectant certains principes : choix dès la conception des matériaux les moins nocifs pour l'environnement, les plus recyclables, choix des procédés les plus propres (meilleures techniques disponibles...). Le remplacement du chrome hexavalent, Cr(VI) fait partie de ces préoccupations.

En effet, pendant longtemps apprécié des mécaniciens sous forme de film mince de chromate pour des raisons de résistance à la corrosion, le chrome leur a aussi longtemps offert des qualités tribologiques remarquables en friction, usure et fatigue une fois déposé par électrolyse, sous forme de dépôts épais. Malheureusement, la présence nécessaire de Cr(VI), dans les bains électrolytiques est à l'origine d'effets très néfastes sur la santé humaine et l'environnement lors de la préparation des bains, de la réalisation du dépôt de chrome et de leur traitement une fois usés. L'anhydride chromique, CrO_3 a été classé par le règlement REACH (*Registration and Authorization of Chemical Substances*) en 2008 parmi les substances cancérigènes de catégorie T1 [I-9]. Auparavant, la classification du trioxyde de chrome et de certains chromates avait fait l'objet d'un projet de modification, soumis au vote en avril 2004, au titre de la 29^{ème} adaptation au progrès technique de la directive 67/548 sur la classification et l'étiquetage des substances dangereuses [I-10]. Le trioxyde de chrome a été classé T⁺ pour des concentrations supérieures à 1%. La substitution du Cr(VI) est une demande qui prend de plus en plus d'importance en particulier dans le domaine automobile où la réglementation européenne s'impose [I-11]. Son remplacement présente une contrainte forte sur un plan technique car il faisait partie des meilleures solutions de protection anticorrosion. Et les spécifications de tenue à la corrosion ne seront pas revues à la baisse ! Ensuite, sur un plan économique, les solutions techniques qui permettent de répondre à son remplacement sont complexes, avec une incidence probable sur les coûts [I-12].

1.2. Remise en cause des dépôts électrolytiques de chrome dur : avantages et inconvénients

Le chromage est un traitement électrolytique qui consiste à recouvrir une pièce de chrome à l'état métallique Cr(0) pour la protéger contre des sollicitations chimiques ou mécaniques. L'épaisseur varie de 0,2 à 0,3 μm pour le chromage décoratif et plusieurs μm à 2 mm pour le chromage dur (qui doit son nom à la dureté des couches déposées). Deux types de chromage sont donc distingués, suivant les qualités nécessaires de la couche superficielle selon les applications envisagées.

Les dépôts épais seront les seuls étudiés dans cette thèse. Ainsi le chromage décoratif, utilisé pour donner un aspect brillant aux pièces métalliques nickelées (pare-chocs, calandres, visserie...) ne sera pas traité. La couche finale de chrome n'y joue qu'un rôle esthétique, évitant le ternissement de la surface de nickel par sulfuration. Bien que le taux de Cr(VI) utilisé pour ce type de déposition soit assez faible, il peut être considéré comme nocif pour l'Homme ou l'environnement [I-13]. Cependant, les couches de chrome décoratif ne sont pas appliquées pour résister à des sollicitations mécaniques et n'entrent donc pas vraiment dans le champ de cette étude.

1.2.1. Importance des dépôts électrolytiques dans l'industrie mécanique

Le chromage utilisant du chrome hexavalent, répandu dans de nombreux domaines mécaniques, vit ses dernières heures et son avenir ne se destine plus qu'à quelques décorations sur des motos rutilantes alors qu'il représentait un marché considérable il y a quelques années avec un chiffre d'affaire de 60 M€ en France en 2002, soit environ 15% de l'ensemble des revêtements électrolytiques et chimiques [I-14]. Pourtant, ce type de revêtement est utilisé pour protéger de nombreuses pièces mécaniques en automobile (vilebrequins, chemises de cylindres...), dans l'aéronautique (pièces de réacteurs, trains d'atterrissage...), machines-outils (arbres de transmission...), outils (instruments de mesure...), moules pour plastiques... car il présente une grande dureté de surface ($800 < H_{V100gf} \text{ (kgf/mm}^2\text{)} < 1100$) conférant aux pièces une excellente résistance à l'usure et aux frottements, une grande réflectivité, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion grâce à la nature chimique du dépôt.

Les bains de chromage sont composés d'acide chromique et d'acide sulfurique. Une fois traitée, la pièce ne présente pas de toxicité particulière puisqu'elle est revêtue de Cr(0). Mais le bain d'électrolyse est à base de Cr(VI) qui se réduit en Cr(III) moins toxique, pour finalement déposer le chrome sur la pièce sous forme métallique. Il est alors évident que le procédé est néfaste pour l'environnement à cause de la présence de Cr(VI) hautement toxique et cancérigène, sous forme de CrO_3 qui peut se mélanger aux poussières de l'atmosphère et entraîner l'apparition d'asthme ou de cancer chez les opérateurs ou sous forme de chromate CrO_4^{2-} hydrosoluble.

La présence de Cr(VI) dans les bains et les contraintes sévères que cela impose en termes de rejets (effluents aqueux et gazeux) n'empêchent pas certains procédés de conversion comme l'anodisation chromique ¹ d'être encore largement utilisée par les constructeurs aéronautiques européens, mais des solutions alternatives sont à l'étude. En aéronautique, il faut trouver un remplaçant assurant la protection contre la corrosion, une bonne adhérence des peintures et colles, la conduction électrique ; avec une tolérance pour les alliages séries 2000 et 7000 non peints d'au moins 96h de tenue en brouillard salin. De plus les solutions du domaine de l'électronique automobile ne conviennent pas forcément au niveau de vibration plus élevé ou au niveau climatique de l'aéronautique. Par exemple, l'anodisation à partir d'acide chromique est partiellement remplacée par l'anodisation à partir d'acide sulfurique ou à partir d'acide sulfurique et d'acide borique. Sinon, les bains de chromates peuvent être remplacés par des conversions chimiques sans chrome (permanganate, alliages terres rares, oxyde de zirconium). Ceci s'explique d'une part par l'excellent rapport qualité / prix des traitements uniquement chimiques mais aussi par le fait que les sites industriels modernes utilisent les MTD (Meilleures Technologies Disponibles), c'est-à-dire des procédés de purification et de régénération des bains, de recyclage de l'eau de rinçage utilisée en cascades inverses et de lavage efficace des effluents gazeux [I-15].

¹ Le chrome est combiné avec l'aluminium à la surface de pièces pour qu'elles présentent une résistance à l'usure et à la corrosion et également pour activer chimiquement la surface pour les étapes de peinture.

1.2.2. Principe général du dépôt électrolytique de chrome dur

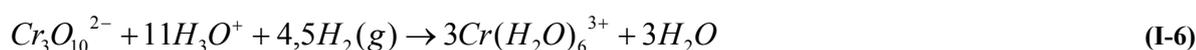
Les dépôts sont produits par électrodéposition de chrome. Lors du chromage électrolytique, la pièce métallique à traiter est placée comme cathode dans une solution d'acide chromique H_2CrO_4 (où le chrome est à l'état Cr (+VI)) et d'acide sulfurique. Les bains standards sont catalysés avec des ions sulfates. Le dépôt électrolytique se fait par réduction des ions de chrome à la cathode, réduction à l'état métallique de Cr(0). Sur cette électrode, trois réactions principales ont lieu, un dégagement d'hydrogène, une réduction de Cr(VI) en Cr(III)² et la réduction de Cr(VI) en chrome métallique :



A l'anode, un dégagement d'oxygène et l'oxydation de Cr(III) formé par la réaction cathodique en Cr(VI) sont observés. L'équilibre électrochimique du processus réactionnel est amélioré si l'augmentation du pH, provoquée par le dégagement d'hydrogène à la cathode est compensé par la réaction anodique (oxydation de l'eau avec formation de dioxygène accompagnée d'ions H_3O^+). La formation de Cr(III) à la cathode est également compensée par l'oxydation anodique de Cr(III) en Cr(VI) :



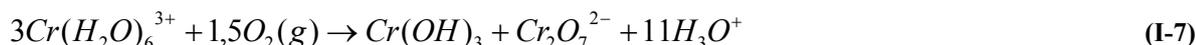
La réduction de Cr(VI) en chrome métallique se fait donc grâce à Cr(III) formé à la cathode, qui se retrouve intégralement dans la solution s'il n'est pas oxydé en Cr(VI) par les réactions à l'anode. Pour réaliser la réduction intégrale de Cr(VI), il faut introduire certains anions qui jouent le rôle de catalyseur de la réaction. En effet, le Cr(III) formé au cours de l'électrolyse, ne se dépose pas sous forme de chrome métallique [I-16]. Le processus de réduction se déroule en deux étapes [I-17] : premièrement, un atome de Cr(III) auquel se trouve attaché un ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ se forme par réduction successive d'un des atomes Cr(VI) en Cr(III) dans l'ion $HCr_3O_{10}^-$. Cet ion trichromate contribue à la formation autour de l'atome Cr(III) d'un complexe aqueux hexacoordonné $Cr(H_2O)_6^{3+}$ très stable :



Le chrome, par ses degrés d'oxydation divers, présente comme on l'a vu, une chimie des plus compliquées. Dans les complexes formés entre les ions métalliques et les molécules d'eau, il existe une cinétique d'échange rapide entre les molécules d'eau qui sont en coordination et celles du solvant. Or cette cinétique d'échange est lente dans le cas du chrome, 11 fois moins rapide pour le complexe $Cr(H_2O)_6^{3+}$ que pour le complexe $Ni(H_2O)_6^{3+}$ [I-18]. Cela permet de confirmer la stabilité de ce complexe qui aura par la suite beaucoup de difficulté à être réduit. Néanmoins, ensuite il se

² La réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent ne conduit pas à un dépôt métallique.

produit une réduction cathodique au cours de laquelle le complexe peut se décomposer en hydroxyde chromeux $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et en dichromate [I-19] :



En effet, en présence d'ions HSO_4^- il se forme un complexe entre les ions sulfates et l'oxyde de chrome chromeux Cr_2O_3 par pont hydrogène entre l'oxygène de l'oxyde de chrome et l'hydrogène des ions sulfates HSO_4^- . Ce complexe peut enfin être réduit à la cathode pour donner un dépôt de chrome métallique et libérer les ions hydrogénosulfates. La multiplicité des réactions explique le faible rendement en courant des dépôts de chromage, entre 10 et 25%, suivant la nature du catalyseur (ce rendement ainsi que la vitesse de déposition sont certes améliorés avec une électrodéposition sous courant pulsé). De plus, les pouvoirs de pénétration et couvrant du chromage électrolytique ne sont pas très bons, ce qui en rend délicate l'application sur des pièces de géométrie complexe. Les conditions opératoires classiques pour le chromage, qu'il s'agisse d'applications mécaniques ou anti-corrosion, sont présentées dans le tableau i-2 et les constantes physiques du chrome sont présentées dans le tableau i-3.

Tableau i-2 - Conditions générales de chromage [I-17].

Composition du bain (g/L)	Acide chromique (CrO_3) : 250 - 400 Acide sulfurique (H_2SO_4) : 2,5 - 5
Densité de courant cathodique (A/dm^2)	20 - 50
Température de l'électrolyse ($^\circ\text{C}$)	45 - 60
Vitesse de déposition ($\mu\text{m}/\text{h}$)	25 - 40
Anode	Pb avec éléments d'addition comme Sn ou Sb (~ 6-7% en masse)
Surface anodique minimum	Au moins le double de la surface cathodique pour permettre une oxydation de Cr(III)

Tableau i-3 - Constantes physiques du chrome [I-17].

Masse atomique	52,01
Masse volumique (g/cm^3)	7,2
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1830
Coefficient de dilatation à 20°C ($^\circ\text{C}^{-1}$)	7×10^{-6}
Conductivité thermique du dépôt brut ($\text{W}/\text{m}\cdot^\circ\text{K}$)	23
Résistivité du dépôt brut ($\Omega\cdot\text{m}$)	$30 - 65 \times 10^{-8}$
Réseau cristallin	CC

La microfissuration des dépôts obtenus est due notamment à la nature des catalyseurs utilisés (microfissuration environ 10 fois plus importante pour les bains à catalyseurs organiques par rapport aux bains standards, catalysés à base d'ions sulfates), à l'état de surface du substrat et au type de courant utilisé (DC ou AC) pour la réalisation du dépôt. Ce phénomène de création des fissures est discontinu [I-20], et apparaît au cours de l'électrodéposition, libérant en partie les contraintes internes du dépôt. La densité de courant, plus élevée au bord des fissures, y entraîne un dépôt plus rapide qui vient les colmater, jusqu'à ce qu'une nouvelle libération de contraintes vienne reproduire le phénomène. Par ailleurs, les dépôts sont le siège de contraintes résiduelles de traction du fait de la présence d'hydrogène dans le dépôt piégé au cours de l'électrolyse, et qui se diffuserait par la suite, provoquant une contraction du dépôt. Cette contraction étant bloquée par le substrat, il s'ensuivrait l'apparition de contraintes résiduelles de traction proches de 1000 MPa aux températures classiques de déposition [I-17]. Ces phénomènes de fissurations et de contraintes résiduelles sont inévitables car ils se rencontrent le plus souvent à des températures comprises entre 40 et 50°C , plage de température pour laquelle l'adhésion du dépôt est la plus grande. Les

conditions de travail idéales, limitant ces deux phénomènes, consistent à utiliser une température de chromage voisine de 60°C (Figure i-2).

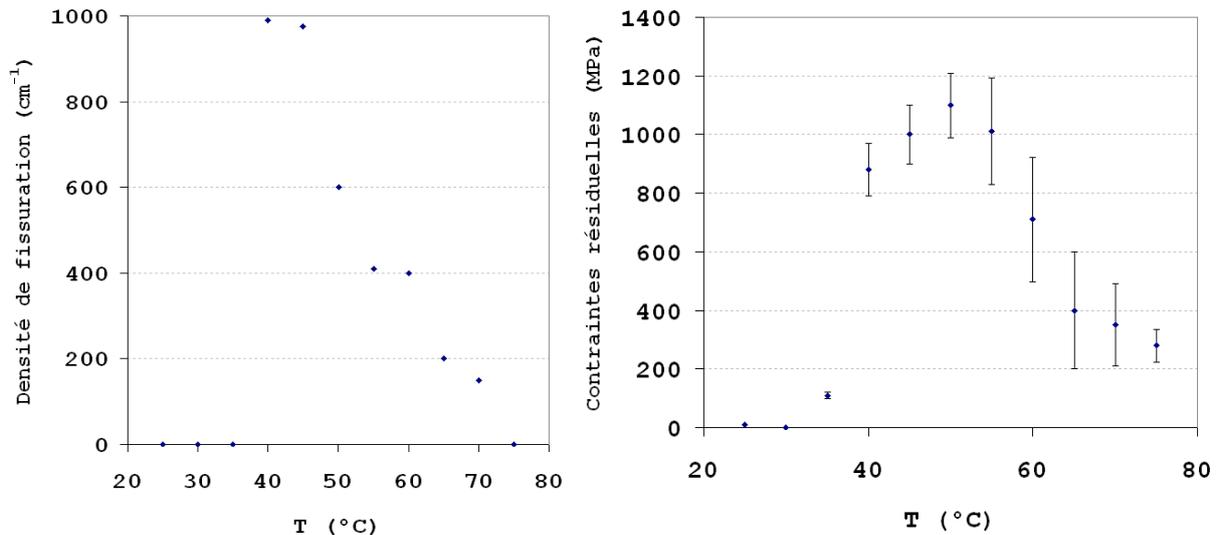


Figure i-2 - Evolution de la fissuration (à gauche) et des contraintes résiduelle (à droite) avec la température de chromage, dans des conditions standards de traitement [I-21].

1.2.3. Propriétés générales des dépôts

Les dépôts de chrome dur sont utilisés pour leurs excellentes propriétés de résistance à l'usure par abrasion et à la corrosion (Tableau i-4). Ces problèmes étant à la fois fréquents dans l'industrie mécanique et coûteux, le chrome dur présente un intérêt réel grâce à son rapport qualité / prix très attractif. De dureté élevée ($800 < H_{V100gf} \text{ (kgf/mm}^2) < 1100$), les revêtements se distinguent par ailleurs par un très bon comportement tribologique, avec en particulier une excellente résistance à l'usure par abrasion [I-22]. Le coefficient de frottement chrome/acier est diminué de moitié par rapport au coefficient acier/acier. Parmi les revêtements métalliques anti-usure, le chromage dur présente en effet d'excellentes performances en frottement, cet effet étant attribué aux microfissures présentes [I-23]. Il montre également une sensibilité réduite aux risques de fissurations en frottement humide [I-23]. Il est utilisé comme revêtement anti-usure pour des applications mécaniques où les conditions de frottement sont sévères. Enfin, les dépôts présentent une bonne adhérence sur le substrat par la formation de liaisons chimiques.

Pour optimiser les performances anti-corrosion des dépôts fissurés obtenus par courant continu, tout en conservant les autres qualités des dépôts, il est nécessaire d'utiliser un courant d'électrolyse avec des inversions périodiques de courant, permettant d'éviter la fissuration et d'influer sur l'état de surface, la morphologie et la structure des dépôts [I-24]. Leurs propriétés sont alors améliorées : résistance à la corrosion donc, mais aussi mouillabilité et tenue au frottement, avec réduction des contraintes résiduelles [I-24]. La résistance à la corrosion des dépôts de chrome dur dérive directement du rôle de la sous-couche de nickel appliquée préalablement comme interface entre le chrome et le substrat. Cependant, le nickel et le chrome ont un comportement cathodique vis à vis de l'acier et la corrosion peut être accélérée si les fissures du dépôt laissent le substrat nu. Pour cette raison les dépôts de chrome dur ne sont généralement pas choisis lorsque la protection contre la corrosion est la principale sollicitation, même si les revêtements non-fissurés ont une meilleure tenue à la corrosion [I-25]. En sortie de bains, les pièces chromées ont une rugosité moyenne de l'ordre de $R_a \sim 5 \mu\text{m}$. D'autre part, pour réduire la fragilisation due à l'hydrogène absorbé en grande quantité lors de l'électrolyse (jusqu'à 0,05% en masse) il est

nécessaire de procéder à un traitement thermique de dégazage en sortie de bain. Une amélioration notable apportée au procédé, pour éviter l'apparition de microfissures dans les dépôts, consiste à obtenir une certaine microporosité, favorable à la rétention de lubrifiants, afin d'obtenir de meilleures propriétés tribologiques [I-17].

Tableau i-4 - Principales propriétés des dépôts électrolytiques de chrome dur [I-26].

Densité	7,2
Température de fusion (°C)	1875°C
Température d'ébullition (°C)	2680°C
Coefficient de dilatation (°C ⁻¹)	7 x 10 ⁻⁶
Résistivité électrique (μΩ.cm)	13
Conductivité thermique (Cal.cm/cm ² .s.°C)	0,1
Plage de dureté du dépôt (GPa)	9 - 10
Température limite d'emploi (°C)	900
Début d'oxydation (°C)	600
Coefficient de frottement chrome/acier	0,16
Tenue en fatigue	bonne
Tenue aux chocs thermiques	bonne
Mouillabilité	médiocre (possibilité de modulation)
Structure du dépôt	présence de microfissures
Tenue au brouillard salin	excellente

Mais le gros point noir de ces dépôts reste l'utilisation de Cr(VI), qui provoque de sérieux dommages pour la santé et l'environnement. Ce composé n'est pas présent sur les pièces traitées, mais utilisé dans les bains d'électrolyse. Bien que des mesures de prévention soient mises en place pour la réalisation des dépôts, de gros risques persistent, entraînant la disparition totale probable du Cr(VI) dans les années à venir.

1.2.4. Les aspects nocifs de Cr(VI) sur la santé et l'environnement

Industriellement, le chromage est majoritairement réalisé avec des solutions dans lesquelles le chrome est au degré d'oxydation 6, état dans lequel il est particulièrement toxique et cancérigène [I-27]. La fiche toxicologique du chrome [I-28] précise bien qu'en « *raison de la toxicité du trioxyde de chrome CrO₃, des mesures sévères de prévention et de production s'imposent et des exigences particulières sont à respecter lors de son stockage et de sa manipulation* ». Ainsi, le Cr(VI) a récemment été interdit dans les véhicules automobiles et dans les équipements électriques et électroniques par deux directives européennes : VHU (Véhicule Hors d'Usage) et RoHS (*Restriction of Hazardous Substances* : restriction de l'utilisation de substances dangereuses) ³. Il est encore autorisé dans les bains électrolytiques de chromage décoratif et de chromage dur, mais la réglementation s'appliquant aux entreprises du traitement de surface s'est renforcée, reclassant notamment l'anhydride chromique CrO₃ parmi les substances très toxiques. Le règlement REACH prévoit une fin du Cr(VI) pour 2010. Pourtant, la plupart des directives visant à interdire définitivement Cr(VI) contiennent des dérogations pour les dépôts de chrome dur pour la plupart des applications où il est utilisé, résultant du fort potentiel industriel de ces dépôts.

Le caractère nocif du Cr(VI) sur la santé n'est pas à négliger. En plus des dommages sur l'environnement (pollution des eaux et des sols), il est responsable de cancers pouvant altérer le foie, les reins et les poumons, d'allergies cutanées, d'eczémas de contact, de bronchites, de

³ En plus de Cr(VI), cette directive limite également la présence de plomb, de mercure, de cadmium et de deux produits retardateurs de flamme : les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE), dans les équipements électriques et électroniques.

perforation du septum nasal, d'irritation et saignements du tube gastrique, de conjonctivites, d'effets cytogènes et d'effets tératogènes et mutagènes [I-28, I-29, I-30]. Aussi toxique que les cyanures, sa valeur limite dans l'eau a été fixée par l'OMS à 0,05 mg/L alors que dans l'environnement d'anciens sites industriels, des valeurs allant jusqu'à 0,3 mg/L ont été relevées. Une dose de 1 à 2 g est létale pour l'Homme lorsque certains traitements de surface comme les dépôts lamellaires ou l'anodisation en comportent jusqu'à 10 g/m². Le contact avec la peau est également un mode de transmission et c'est pourquoi il est interdit de mettre la surface des pièces en contact direct prolongé. La présence de Cr(VI) dans la nature (hormis dans les mines de chrome) a deux origines : la mise en décharge d'objets non dépollués (automobiles, téléviseur, électroménager, matériel Hi-Fi) ou un déversement plus ou moins accidentel au voisinage d'un atelier de traitement de surface, conduisant à une pollution des sols et des nappes phréatiques, avec des conséquences pour la chaîne alimentaire.

L'électrodéposition produit de grandes quantités d'hydrogène gazeux dont la présence dans l'air véhicule et transfère du Cr(VI) dans l'air ambiant. Cette technique produit donc d'importants volumes de déchets toxiques (Figure i-3).

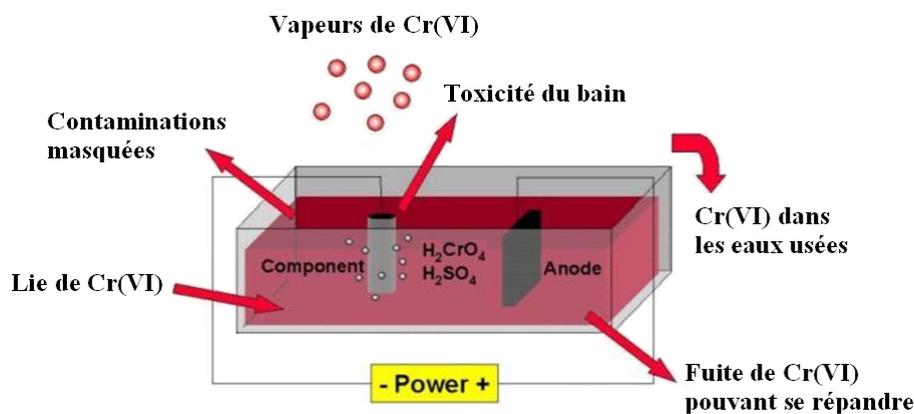


Figure i-3 - Principaux types de pollutions engendrées par l'électrodéposition de chrome [I-31].

1.2.5. Etat des lieux sur la législation

La réglementation en matière de protection de l'environnement qui s'applique aux installations de traitements de surface, comporte de nombreux textes de lois ayant diverses origines [I-32] et il faut tout d'abord rappeler que l'activité Traitement de Surface figure en bonne place dans la nomenclature des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement dès 1976. En France, les dispositions réglementaires auxquelles sont soumises directement ou indirectement les installations de traitement de surface s'articulent autour d'une approche intégrée. Cette dernière consiste à réglementer globalement les installations susceptibles de présenter des dangers pour la santé, la sécurité, la salubrité publique comme pour la protection de l'environnement grâce à la législation sur les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Cette approche sélective par domaine de l'environnement propose des réglementations environnementales spécifiques relatives à l'air, l'eau, aux déchets, au bruit... Les entreprises concernées sont alors soumises à déclarations ou à autorisation. Les installations de traitements de surface par voie humide, tel que les installations de chromage sont régies par cette réglementation sur les ICPE. Les entreprises concernées sont alors soumises à déclaration ou à autorisation et peuvent aussi être classées parmi les entreprises dites « Seveso » avec seuil bas ou haut selon leur dangerosité [I-10].

L'éco-conception a fait son apparition dans certains textes depuis seulement une dizaine d'année grâce aux nombreuses directives européennes qui ont vu le jour [I-9, I-11, I-33, I-34, I-35, I-36]. Ce cadre législatif est en évolution, ce qui démontre la volonté de l'U.E. de s'engager pour le développement durable. Stratégiquement, de grands domaines industriels bien spécifiques sont concernés (automobile, électroménager...), ce qui permet de mettre en œuvre les principes de l'éco-conception sectoriellement mais plus efficacement. Concernant les objets en fin de vie, deux directives européennes imposent la suppression de Cr(VI) : la directive VHU [I-11] pour le secteur des transport et la directive RoHS [I-35], couplée à la directive D3E (Déchets des Equipements Electriques et Electroniques) pour les objets électriques et électroniques. Ces textes interdisent la présence de chrome hexavalent sur les objets mis en vente au grand public dont le cycle de fin de vie n'est pas maîtrisé. Concrètement, ces deux directives interdisent depuis 2007, tous les traitements pour lesquels le Cr(VI) est présent sur les objets finis. Cependant, pour d'autres applications, dont les processus électrolytiques, où le produit final ne contient pas de Cr(VI) aucune interdiction n'est en vigueur. En résumé, le Cr(VI) est interdit sur les pièces à l'état fini, par contre les procédés qui l'utilisent sont autorisés mais sévèrement contrôlés [I-37]. La directive VHU autorisait un taux maximum de 2g de Cr(VI) par véhicule, concernant uniquement le Cr(VI) anticorrosif avant de l'interdire en 2007. En revanche, aucune contre indication n'entre en jeu concernant le chrome dur, toujours autorisé en France et en Europe.

L'adoption de la directive IPPC 1996 (*Integrated Pollution Prevention and Control*) [I-34], relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution, implique un profond remaniement (certes non-obligatoire) dans les méthodes de production. Les entreprises sont tenues de surveiller toutes leurs émissions polluantes et tentent ainsi de définir leur éco-efficacité. Le terme « Meilleures Techniques Disponibles » (MTD) est défini dans l'article 2.11 de la directive comme étant *le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base de valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble* [I-34]. Pour les entreprises européennes, utiliser les MTD afin d'obtenir le niveau de protection de l'environnement le plus élevé, est un avantage économique et commercial, ces MTD étant un outil d'aide à la décision pour les industriels. Au niveau européen, les MTD de l'activité de traitement de surface des métaux et des matières plastiques sont définies dans un BREF publié en août 2006 [I-38]. Cependant, les autorités n'y imposent pas l'utilisation d'une technologie particulière ou des moyens de production spécifiques pour réduire la pollution, mais fixent plutôt des limites d'émission accompagnées de certains conseils. Par exemple, dans le cas de la substitution du Cr(VI), il est conseillé de maintenir le produit actif de base tout en remplaçant Cr(VI) par Cr(III). Le but est de conserver une qualité égale des pièces traitées (propriétés anti-usure et anti-corrosion, aspect...), en permettant une réduction des rejets et des déchets (quantité et toxicité). En Italie, où l'industrie des traitements de surfaces est bien représentée (12% des traitements de surface par voie sèche y sont notamment réalisés), la diffusion des MTD est une réalité, avec un impact économique certain [I-39].

Une directive relative aux produits consommant de l'énergie (EuP, [I-40]) destinée à réduire la consommation d'énergie des sources d'alimentation externes a également vu le jour. Elle vise à améliorer l'efficacité énergétique des produits consommant de l'énergie, sur l'ensemble de leur cycle de vie. L'accent est mis sur la phase conception, étape déterminante affectant les ressources utilisées dans un produit. Même si la directive ne s'applique pas aux moyens de transport (avions, automobiles...) son champ d'application est sciemment étendu, couvrant tout produit ou pièce mécanique qui engendre une consommation d'énergie (électricité, combustible fossile ou renouvelable) lors de son utilisation.

En outre, la directive VHU, qui a banni le Cr(VI) depuis septembre 2007, va dans le sens de l'éco-conception car elle impose des mesures relatives à la construction des véhicules, à la reprise des véhicules et à leur valorisation en fin de vie : les composants et matériaux des VHU sont réemployés, valorisés et recyclés plutôt que détruits ou enfouis. Cette directive VHU rend responsables les entreprises concernées, de la reprise et du démontage des véhicules en fin de vie : 85% du poids du véhicule doit être récupéré et recyclé depuis fin 2005. Les véhicules hors d'usage produisent 8 à 9 millions de tonnes de déchets par ans. Ce pourcentage, qui concerne essentiellement les parties métalliques, va augmenter de dix points pour atteindre 95% en 2015, c'est-à-dire que le volume laissé à la décharge passera de 15 à 5%. L'utilisation de matériaux innovants peut être une solution pour faciliter le démontage et le recyclage.

Avec le règlement REACH les dangers et risques des produits chimiques vont devoir être complètement réévalués par les industriels [I-9]. Ce règlement prévoit une profonde mutation des pratiques industrielles de manière globale avec des conséquences notables dans le milieu des Traitements de Surface et aura une application intégrale en 2018. L'objectif de REACH est la protection de la santé et de l'environnement et il prévoit la traçabilité des substances tout au long de leur cycle de vie et la libre circulation des substances, tout en préservant compétitivité et innovation des différents acteurs. Les entreprises vont devoir enregistrer les substances chimiques avec lesquelles elles travaillent dès lors que la quantité dépasse une tonne/an. Leur nombre exact sera connu en décembre 2010, à la clôture des enregistrements. Seules 3500 substances devraient faire l'objet d'études approfondies. Le texte précise que toutes les substances chimiques produites ou importées à plus d'une tonne par an et par fabricant ou importateur doivent faire l'objet d'une analyse de risques et être testées par leurs fabricants ou importateurs dans les prochaines années. Ainsi, soit en raison de risques prouvés, soit par décision d'un fabricant de ne pas évaluer les risques, une substance chimique pourra être retirée du marché, avec des conséquences importantes pour les utilisateurs en aval. Cependant, ce règlement a déjà été contesté dans sa manière d'évaluer les substances chimiques, ce qui laisse présager certains délais dans la mise en place de tous les décrets, y compris pour Cr(VI) [I-41]. Les substances chimiques dangereuses seront classées en différentes catégories (Tableau i-5).

Tableau i-5 - Classement des substances dangereuses par le règlement REACH [I-9].

Classe	Recommandations	
B	Substances interdites pour la fabrication de produits et l'utilisation selon les réglementations en vigueur	
T1	Substances et produits soumis au règlement	Substances visées par une élimination progressive et/ou une réduction
T2		Substances seulement interdites pour des applications particulières
T3		Substances fortement visées par le règlement REACH

Les entreprises de traitement de surface fabriquent rarement les substances chimiques qu'elles utilisent, elles les achètent. Elles peuvent cependant être concernées par l'application du règlement pour différentes raisons. Certains fabricants vont peut-être arrêter la production de produits chimiques qui pourraient être interdits à terme à cause de leur dangerosité : la disparition de certains produits peut remettre en cause des procédés développés par des entreprises de traitement de surface et les contraindre à une recherche de produits de substitution, ce qui est une bonne chose pour l'innovation. Ensuite, les substances chimiques dangereuses devront faire l'objet d'autorisations délivrées pour des applications bien définies. Une entreprise de traitement de surface qui achète une de ces substances pour une application différente mais qu'elle souhaite garder confidentielle pourrait être tenue de réaliser à sa charge une nouvelle évaluation de la sécurité du produit. On peut regretter que ce règlement ne soit pas mondial, car le danger est grand d'assister à une exportation des anciens procédés vers des continents moins exigeants vis à vis de l'environnement...

Enfin, les entreprises du secteur du traitement de surface sont de plus en plus certifiées selon la norme ISO 9001 de Management de la Qualité et pour répondre à l'attente des donneurs d'ordres, la certification environnementale ISO 14001 de Management Environnemental tend également à se développer. Mais ces normes correspondent à des démarches volontaires d'entreprises qui ne sont pas obligatoires.

1.2.6. Enjeux industriels de la substitution

Certaines entreprises de l'industrie automobile ont développé des alternatives au chrome dur en utilisant la technologie PVD (*Physical Vapor Deposition*), de plus en plus employée, et pas seulement pour des problèmes de décoration [I-42, I-43]. Les dépôts PVD sont effectués sous atmosphère raréfiée suivant trois étapes : création d'une vapeur métallique à partir d'une source, transport au sein d'un réacteur et condensation à la surface du substrat à revêtir [I-12, I-42, I-43, I-44]. Les dépôts obtenus résistent parfaitement à l'usure et possèdent de bonnes propriétés tribologiques. Par exemple, d'un point de vue technique, ce traitement a été validé (bonne tenue à la corrosion naturelle et bonnes propriétés tribologiques) pour des dépôts de chrome dopés à 1% de carbone (CrC) d'une épaisseur de 10 μm . Globalement, les propriétés des couches CrC sont équivalentes à celles des revêtements de chrome électrolytique pour une épaisseur moindre. En effet les fines microstructures et la bonne homogénéité chimique des dépôts leur confèrent des propriétés mécaniques et physico-chimiques très supérieures à celles des matériaux massifs de même composition chimique.

Cependant, les dépôts actuellement réalisés par PVD présentent quelques inconvénients et ne satisfont pas complètement au cahier des charges imposé par le remplacement des dépôts de type chrome dur. En effet, les couches formées doivent présenter non seulement une bonne résistance à l'usure, avec en particulier une très bonne adhérence avec le substrat, mais aussi une bonne résistance à la corrosion. Or les épaisseurs très faibles déposées comprises entre 2 et 4 μm peuvent entraîner des risques de corrosion galvanique en cas de rupture de la couche. Par conséquent, cette technologie n'entre pas tout à fait dans le cadre de cette étude. D'autre part, la polarisation des pièces en cours de dépôt afin de densifier les couches minces pour améliorer de manière importante leur tenue à la corrosion en fait un procédé peu flexible [I-45]. De plus, une topographie irrégulière de la surface PVD, due aux défauts de croissance, exige une opération de superfinition après déposition, ces irrégularités entraînant une augmentation des efforts de frottement. Enfin ce procédé est plus de deux fois plus cher que les traitements par voie humide [I-44].

Une alternative crédible reste encore l'électrodéposition de chrome mais à partir de chrome trivalent. Dans ce cas, la stabilité du procédé impose d'importantes difficultés pour déposer du chrome métallique dans de bonnes conditions. Les réactions cathodiques, en particulier le dégagement de dihydrogène, en augmentant le pH localement, favorisent la formation de composés du chrome trivalent du type oxy-hydroxydes par olation, oxolation et polymérisation jusqu'aux hydroxydes, diminuant les espèces de chrome actives [I-46]. Pour obtenir des dépôts de chrome métallique au moyen de solutions de chrome trivalent, il est nécessaire d'éviter la formation du complexe aqueux hexacoordonné, d'utiliser un agent tampon le plus actif possible pour éviter la formation des composés par réaction du type olation, oxolation... Et enfin de choisir un milieu permettant d'éviter l'oxydation anodique de Cr(III) en Cr(VI). La dureté, la résistance à l'abrasion tout comme le coefficient de frottement des dépôts de chrome dur réalisés à partir de Cr(III) sont similaires à ceux obtenus à partir de Cr(VI), en revanche la résistance à la corrosion est nettement altérée [I-47]. Par ailleurs, la viabilité d'une telle solution technique peut être discutée, car à terme, le Cr(III) est également visé par la réglementation REACH car il est classé comme substance cancérigène de catégorie T2 [I-9]. L'utilisation de cette solution, trois fois plus chère que la

solution Cr(VI), semble alors aussi limitée pour des raisons économiques car les bains trivalents contiennent moins de chrome [I-48].

D'autres solutions s'orientent vers le nickel ou le zinc. Les dépôts de nickel obtenus par voie chimique ont déjà été validés techniquement [I-49]. Deux familles de revêtements se distinguent : les nickel - phosphore et surtout les nickel - bore [I-50] offrant une large gamme de dépôts et de propriétés. D'autres revêtements sont aussi envisagés, comme les revêtements Zn-Ni électrolytiques - ensuite recouverts par chromatisation de Cr(III) et par un filmogène organométallique [I-51] -, les zingages lamellaires (Zn-Al) présentant des couches lamellaires de zinc et d'aluminium, et des peintures à base de zinc [I-52]. La tenue à la corrosion est améliorée, cependant la technicité de ces traitements élève le prix des pièces. Enfin, d'autres types de traitements sont développés, comme les traitements thermochimiques de nitrocarburation et d'oxynitrocarburation qui enrichissent la surface des métaux traités principalement avec de l'azote et du carbone et améliorent la résistance à l'usure, à la corrosion et la tenue à la fatigue des pièces traitées [I-52].

Depuis les années 90, les entreprises du secteur aéronautique cherchent à éliminer les produits à risque intervenant dans la fabrication de nombreuses pièces, et elles essaient de trouver des solutions de substitution au cadmium et au chrome VI. Une application célèbre du chrome dur concerne les trains d'atterrissage, où le remplacement de Cr par des dépôts de WC-Co-Cr par HVOF peut être envisagé [I-53]. Concernant l'anodisation, malgré son comportement hautement toxique, l'acide chromique est beaucoup plus utilisé dans l'industrie que l'acide sulfurique car il présente l'avantage de ne pas attaquer le métal en cas de rétention de produit sur les pièces de forme complexe d'alliages à hautes caractéristiques mécaniques. La difficulté pour définir une alternative viable à ce traitement provient de la fiabilité technique des solutions palliatives. Harscoet et Froelich [I-54], ont évalué les bénéfices environnementaux de la substitution de l'anodisation chromique. Ils ont montré qu'il est plus favorable pour le moment de chercher à augmenter la durée de vie des bains d'anodisation (réduction de la quantité de déchets et des coûts de dépollution) et de diminuer la température de fonctionnement des bains pour économiser l'énergie.

La conclusion de ce paragraphe est qu'il existe bien des solutions électrolytiques de substitution au Cr(VI) mais qui sont susceptibles d'être attaquées à leur tour par le règlement REACH. Il semble donc intéressant de focaliser cette étude sur les substitutions par voie sèche faisant intervenir moins de produits chimiques. Parmi elles, le procédé de déposition par projection thermique à très grande vitesse, projection HVOF, peut être une solution. Mais le secret n'est pas dans le procédé lui-même, ni dans la seule composition de la poudre projetée, mais surtout dans l'association présentée par le système procédé - matériau, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

1.3. Solutions alternatives par voie sèche

Obtenir des dépôts aussi durs que le chrome mais à partir d'autres matériaux fait encore l'objet d'études actuellement, cette fois-ci par voie sèche. Historiquement, les premières solutions palliatives au chrome dur sont apparues dans l'aéronautique, sur les trains d'atterrissage, au début des années 1990. A partir de 2000, les premières validations techniques et industrielles sont apparues, avec des dépôts HVOF de WC-10Co4Cr. Parmi les nombreuses techniques existantes comme alternatives « propres » au chromage dur, la projection thermique tient une place importante [I-55]. De même, les traitements de surface utilisant le laser présentent l'avantage de ne pas créer de rejets sous forme liquide dans l'environnement et ils sont réputés propres [I-56, I-57]. Les impacts environnementaux sont en effet réduits pour les traitements de surfaces par voie sèche par rapport

au chromage dur : moins d'opérations nécessaires (3 pour la projection thermique contre 6 à 8 pour le chromage dur), une vitesse de déposition plus élevée, un meilleur contrôle des procédés et moins d'émissions dans l'air et l'eau. Ce qui avantage pour l'instant le chromage dur, c'est son coût, paramètre qui n'entre pas en compte pour une considération environnementale. Le dépôt en lui-même a un coût raisonnable, mais le processus complet tend à devenir de plus en plus cher, car il faut dépenser plus d'argent pour respecter les normes environnementales (recyclage des bains, filtrations...)

1.3.1. Les procédés potentiellement intéressants par voie sèche

1.3.1.1. Traitements de surfaces par laser

Depuis la découverte du premier laser par Maiman en 1960 [I-58], les applications des lasers se sont considérablement développées et popularisées. Ainsi ces faisceaux de lumière cohérente sont-ils utilisés dans des domaines aussi variés que la recherche scientifique, la télémétrie, la détection de polluants, le spectacle, la chirurgie et la médecine, l'usinage, les télécommunications, l'affichage, le stockage optique de l'information, la photolithographie, l'impression laser...

Une large variété de laser existe et se différencie principalement par la puissance, la nature du milieu actif (gaz, solide, liquide), le mode opératoire (continu, pulsé) et la longueur d'onde. Ce dernier point est fondamental, car la longueur d'onde va en effet conditionner les niveaux d'énergie applicables dans le traitement d'un matériau (Figure i-4). Ainsi, l'interaction du laser avec un matériau traité sera différente.

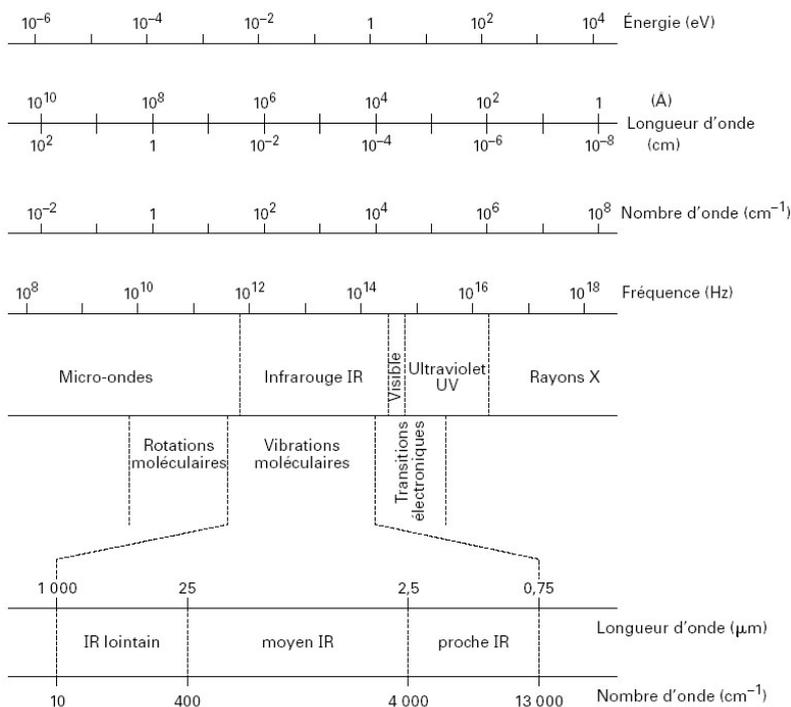


Figure i-4 - Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.

1.3.1.1.1. Interaction laser matière

L'interaction laser - matériaux dépend de la nature du matériau (métal, semi-conducteur, isolant), de son coefficient d'absorption à la longueur d'onde laser, de la pollution, etc. mais aussi de la longueur d'onde laser et la durée de l'irradiation. De nombreux paramètres interdépendants interviennent au cours de l'interaction. Le rayonnement laser incident se divise à la surface du matériau suivant un rayonnement réfléchi par la surface, un rayonnement transmis et un rayonnement absorbé (Figure i-5). La transformation du matériau par un rayonnement est possible s'il est opaque à la longueur d'onde considérée. L'interaction du rayonnement laser a lieu avec les électrons libres au voisinage de la surface et la partie de l'énergie du faisceau absorbée par le matériau se transforme alors essentiellement en énergie thermique.

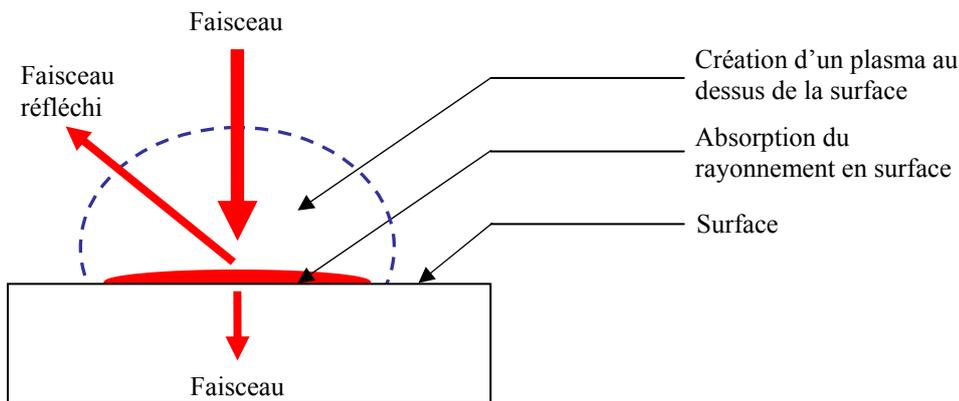


Figure i-5 - Principe de l'interaction laser - matériau.

Les caractéristiques physicochimiques des différentes zones sont interdépendantes, et susceptibles d'évoluer rapidement pendant l'interaction. La création d'un plasma au dessus de la surface peut venir perturber les mécanismes d'interaction, ce plasma se comportant comme un écran au rayonnement laser [I-59]. Lorsqu'une onde électromagnétique incidente sur la surface d'un métal est considérée, une partie de l'onde est réfléchie et l'autre pénètre à l'intérieur du métal. Le coefficient de réflexion dépend de la fréquence de l'onde, de la conductivité électrique du métal, et de l'état de surface. Dans le cas de fréquences relativement faibles (IR et visible), l'interaction initiale se fait essentiellement avec les électrons de conduction qui redistribuent l'énergie acquise au réseau cristallin. C'est le cas pour les lasers à diodes qui émettent à des longueurs d'onde comprises entre 800 et 940 nm. L'absorption du rayonnement suit la loi de Beer - Lambert.

$$I(z) = I_0 \times \exp(-a(\lambda).z) \quad (\text{I-8})$$

Avec, I_0 : intensité de l'onde à l'entrée de la couche absorbante d'épaisseur z (W/m^2)

$I(z)$: intensité de l'onde à la sortie de la couche absorbante d'épaisseur z (W/m^2)

$a(\lambda)$: coefficient d'absorption de la couche considérée (m^{-1})

Ainsi, la profondeur d'absorption, δ , se définit comme la profondeur pour laquelle l'extinction de l'énergie absorbée en surface est de $1/e$, avec λ (m), la longueur d'onde et n_2 le coefficient correspondant au freinage des photons (équation (I-9)).

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n_2} \quad (\text{I-9})$$

Mais on définit le coefficient d'absorption, A , par l'équation (I-10), où n_1 et n_2 représentent les indices optiques du matériau à la longueur d'onde de travail.

$$A = \frac{4n_1}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \quad (\text{I-10})$$

Plusieurs facteurs physiques peuvent influencer l'absorption d'un rayonnement laser. Parmi les principaux, on peut citer la température et l'état de surface du matériau, mais aussi la longueur d'onde, la polarisation et l'angle d'incidence du faisceau [I-59]. A la température ambiante et pour des longueurs d'onde entre 800 et 940 nm, la plupart des métaux présentent une conductivité thermique relativement grande et leur réflectivité est grande. Une partie plus importante du faisceau n'est absorbée qu'à des longueurs d'ondes plus élevées [I-60]. Par ailleurs, l'absorption est maximale pour un angle d'incidence normal à la surface et décroît rapidement lorsque le faisceau est incliné par rapport à la surface du matériau. L'absorption dépend donc aussi de l'état de surface du matériau, particulièrement de la présence d'impuretés, de l'oxydation et de la rugosité. De même, ce coefficient d'absorption évolue fortement avec la température de la surface traitée, d'un facteur 1 à 3 dans l'intervalle usuel d'un traitement de surface par laser, principalement au cours de la transition à l'état liquide [I-61].

A l'issue de cette absorption du rayonnement par le matériau, une série de collisions entre les particules excitées va donc s'en suivre. L'énergie se transforme en chaleur, répartie uniformément dans la profondeur d'absorption, puis cette énergie thermique va se diffuser. C'est le principe de la thermalisation. Pour un métal, la zone affectée thermiquement après un temps t est définie par la relation (I-11).

$$Z = (4kt)^{1/2} \quad (\text{I-11})$$

Où k est la diffusivité thermique (m^2/s), $k = \frac{K}{\rho.C}$

Avec, K la conductivité thermique ($\text{W}/\text{m}.\text{°K}$), ρ la masse volumique (kg/m^3) et C la capacité calorifique ($\text{J}/\text{kg}.\text{°K}$).

Ainsi, une fois l'énergie laser absorbée à la surface, un flux de chaleur qui dépend de la puissance, des dimensions du faisceau sur le substrat et de la vitesse de balayage, V , traverse le matériau. Le temps d'interaction (équation (I-12)) et la densité d'énergie laser (équation (I-13)) peuvent alors être définis, conditionnant les différents niveaux de température susceptibles d'être atteints.

$$\tau = \frac{l}{V} \quad (\text{I-12})$$

$$F = \frac{P}{l \times V} \quad (\text{I-13})$$

Afin de connaître ces différentes températures, l'équation de propagation de la chaleur doit être résolue sous sa forme générale, équation (I-14).

$$\Delta T + \frac{q}{K} = \frac{1}{\alpha} \times \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{I-14})$$

Avec K la conductivité thermique (W/m.°K), α la diffusivité thermique (m²/s), q la densité de puissance absorbée (J/m²).

La résolution analytique de ce modèle en une dimension spatiale (z) et temporelle (t) conduit aux équations suivantes, représentatives des phases de chauffage (équation (I-15)) et de refroidissement (équation (I-16)) et la température de surface (équation (I-17)) [I-62].

$$T(z,t) = \frac{2q}{\lambda} \sqrt{Kt} \cdot \text{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha t}} \right) \quad (\text{I-15})$$

$$T(z,t) = \frac{2q}{\lambda} \left(\sqrt{Kt} \cdot \text{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha t}} \right) - \sqrt{K(t-\tau)} \cdot \text{ierfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha(t-\tau)}} \right) \right) \quad (\text{I-16})$$

$$T(0,t) = \frac{q}{\lambda} \sqrt{\frac{4\alpha t}{\pi}} \quad (\text{I-17})$$

Dans le cas de flux multi dimensionnels, l'approche numérique par des simulations s'avère essentielle pour déterminer la taille et la forme du bain liquide (Figure i-6). Ainsi, il est possible de modéliser la refusion de surface d'un matériau. Le modèle développé dans ce cas tient compte du transfert de chaleur en deux dimensions dans le sens longitudinal, de la chaleur latente de fusion et de la distribution gaussienne du faisceau. En revanche, les courants de convection sont négligés. Ainsi, plus la vitesse de balayage est grande, moins la chaleur a le temps de diffuser dans le matériau, limitant la profondeur de traitement. Pour cette même raison, le bain liquide a tendance à s'allonger quand la vitesse de traitement augmente.

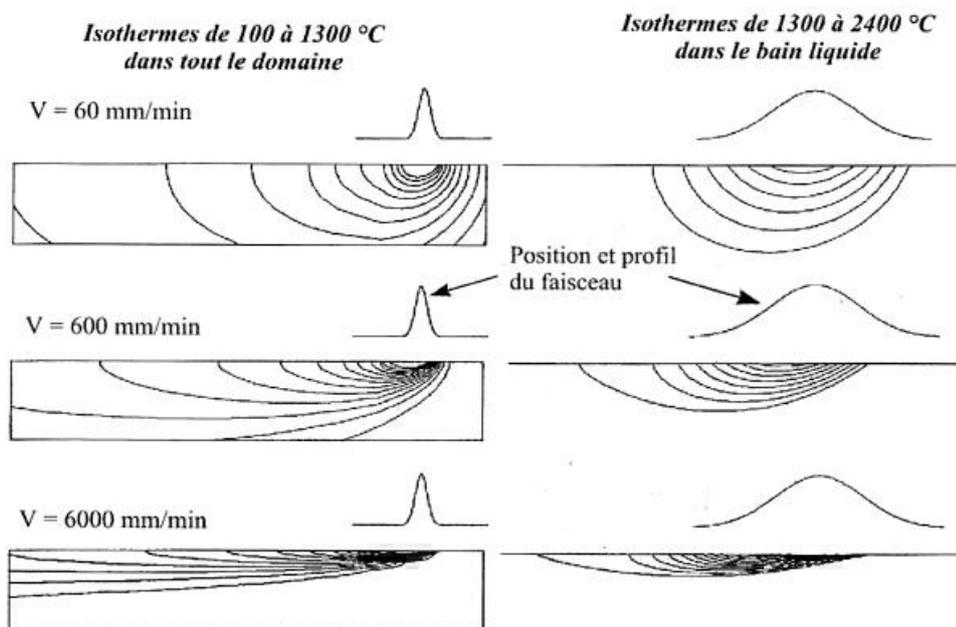


Figure i-6 - Comparaison des isothermes dans toute la pièce et dans le bain liquide lors d'une refusion [I-63].

Dans le cas du rechargement laser avec injection latérale, la distribution de densité des poudres est supposée gaussienne. Le modèle tient compte ici du débit de poudre et de la forme du jet de poudre. La représentation des isothermes dans tout le domaine de calcul et dans le bain liquide montre des résultats similaires à la refusion (Figure i-7). A nouveau, le bain liquide a tendance à s'allonger et le flux de chaleur pénètre moins profondément dans le substrat avec

l'augmentation de la vitesse de déplacement. De même, la zone liquide est présente bien après le passage du laser, sur une longueur de l'ordre du diamètre du faisceau pour une vitesse de traitement ordinaire. Ainsi, il s'avère nécessaire de présenter une bonne protection gazeuse pour éviter l'oxydation du dépôt après le passage du faisceau laser.

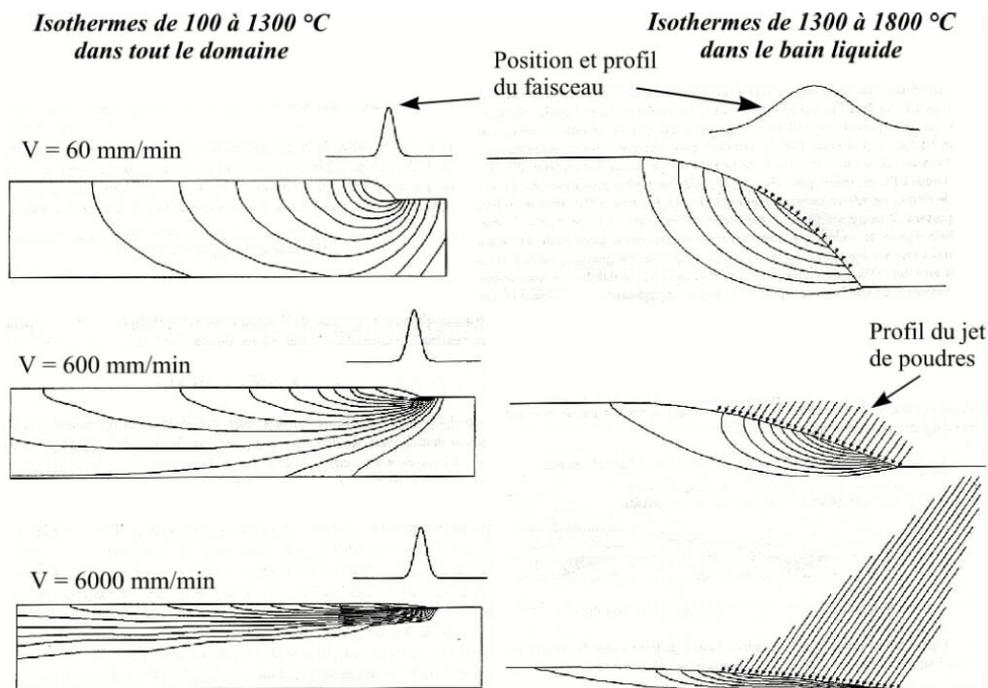


Figure i-7 - Comparaison des isothermes dans toute la pièce et dans le bain liquide en rechargement laser [I-63].

Par ailleurs, un gradient de température existe dans le bain liquide, entre la zone axiale et la périphérie du bain de fusion. Les forces de tension superficielle, de viscosité, de pression de la vapeur et de gravité créent ainsi des mouvements de convection dans le bain [I-59]. Les liquides métalliques ont généralement une tension superficielle à coefficient de température négatif. Les forces de tension superficielle tirent le liquide situé au centre de la surface vers le bord du cordon. Les forces de gravité le ramènent vers le centre par le fond. Le liquide remonte ensuite à la surface par le centre. L'action de la pression de la vapeur située en surface incurve légèrement la surface du bain liquide. Ces mouvements de matière sont contrecarrés par la viscosité, qui a pour effet de modifier la géométrie du bain.

La géométrie du bain de fusion est liée aux caractéristiques physiques du matériau. Comme le substrat traité est d'une grande dimension par rapport à la dimension du bain liquide, la chaleur se dissipe par conduction à l'interface entre le bain liquide et le substrat. La solidification se déroule de la partie la plus froide vers la partie la plus chaude, avec un gradient de température positif, ce qui est caractéristique de la solidification dirigée. Ce gradient de température est très élevé ($G \sim 10^6$ K/m) imposant une vitesse de solidification très élevée ($v \sim 10^6$ K/s) et la formation de phases métastables dans la zone refondue [I-64]. En effet, dans certaines conditions, des structures cristallines métastables peuvent se former au lieu de structures stables. Le « refroidissement » très rapide que rencontrent les matériaux traités par laser à température ambiante est une méthode commune pour produire ces structures métastables. Dans ces conditions, des structures instables, comme celles des verres métalliques amorphes, peuvent thermodynamiquement apparaître. La solidification se fait de manière épitaxiale à partir du substrat et ne nécessite aucune germination car l'interface solide/liquide est toujours présente durant le traitement. La vitesse de solidification peut

être déterminée en considérant que l'interface solide/liquide est perpendiculaire au vecteur vitesse de solidification (équation (I-18)).

$$v = v_r \cdot \cos \theta \quad (\text{I-18})$$

Avec v : la vitesse de solidification (m/s), v_r : la vitesse relative entre la surface traitée et le faisceau laser (m/s), θ : l'angle entre ces deux vitesses ($^\circ$).

La microstructure dans la zone resolidifiée dépend principalement des conditions locales de solidification, notamment du gradient de température G et de la vitesse de solidification v . Aux vitesses basses, le front plan est stable, et lorsque la vitesse de solidification augmente, le front plan se déstabilise pour former des dendrites en relation avec la cristallographie (Figure i-8). La direction cristallographique la plus proche de la direction du flux de chaleur, qui possède la vitesse de croissance et la surfusion la plus faible, est privilégiée.

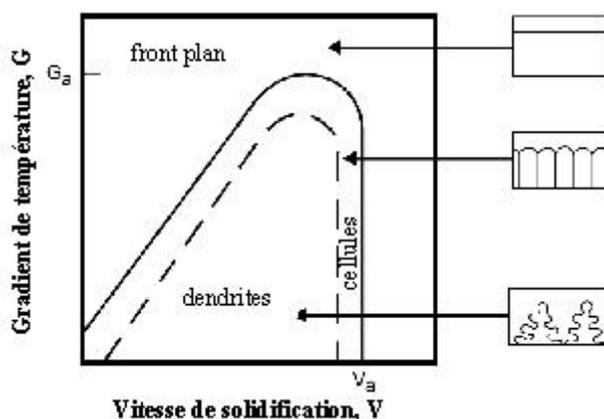


Figure i-8 - Température de solidification en fonction de la vitesse de solidification pour différentes phases et morphologies d'un système donné [I-65].

Une microstructure de solidification est caractérisée par le nombre et la nature des phases et leurs morphologies de croissance. Ce peut être un front plan, des cellules ou des dendrites d'une seule phase ou bien d'un eutectique de plusieurs phases [I-65]. Toute transformation de phase nécessite une force motrice, d'autant plus grande que la vitesse de transformation est élevée, d'après la thermodynamique. Cette force motrice est fournie par la surfusion de l'interface solide/liquide dans le cas de la solidification, c'est-à-dire par la différence entre la température de l'interface en mouvement et la température d'équilibre où les deux phases coexisteraient sans que la solidification ne progresse. A une vitesse de solidification fixe, la structure qui croît effectivement est celle qui possède la température de croissance la plus élevée, donc qui a la surfusion la plus importante [I-64, I-65].

Une phase liquide en équilibre avec une phase solide est la condition thermodynamique la plus favorable à une croissance dendritique, si la composition du solide est inférieure à la composition nominale du système. La différence de composition est atteinte par la diffusion du composé soluble dans le liquide. La morphologie dendritique peut être alors considérée comme un moyen pour le système de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique, en permettant au solide de rejeter du soluté latéralement et de croître de façon stationnaire à une composition inférieure de la composition nominale de l'alliage. La courbure de l'interface favorise le rejet du soluté car celui-ci peut diffuser latéralement dans le liquide. Cependant, cette géométrie spécifique nécessite plus d'énergie pour être stable qu'une géométrie plane. La croissance dendritique résulte donc d'un

compromis entre l'efficacité de la diffusion du soluté et la minimisation de la courbure de l'interface qui élève l'énergie du système. Cette morphologie est la plus rencontrée des microstructures formées consécutivement à un traitement de refusion par irradiation laser [I-59, I-64, I-65]. Dans le cas de la croissance dendritique équiaxe (morphologie régulière dans toutes les directions cristallographiques), le gradient de température est négatif. La chaleur est extraite par le liquide et la microstructure évolue librement dans un liquide en surfusion. Cependant, avec un gradient de température positif, la croissance des dendrites est colonnaire : la chaleur est extraite par le solide. Cette morphologie est observée dans le cas des céramiques.

L'interaction laser matière est précieuse pour comprendre les phénomènes induits et le contrôle des procédés. Ce dernier point est illustré par la suite.

1.3.1.1.2. Le rechargement laser

Le rechargement laser consiste à déposer à la surface d'une pièce une couche d'un matériau de nature différente sans affecter le substrat. Cette technologie présente certains avantages comme une faible dilution, peu de dégradation des matériaux, mais aussi très peu de porosité résiduelle et une excellente adhérence. En effet, par un apport contrôlé et localisé d'énergie, il est possible d'obtenir des revêtements denses, qui adhèrent, après fusion, par des liaisons métalliques au substrat [I-66]. Le matériau d'apport est généralement acheminé sous forme de poudre, mais peut aussi être acheminé sous forme de pré-dépôt ou de fil. La nature et la morphologie des poudres utilisées en rechargement ont un rôle important sur les propriétés des revêtements. Leurs compositions chimiques, distributions granulométriques, morphologies, fluidités, densités doivent présenter des caractéristiques appropriées... C'est leur combinaison qui détermine la structure et les propriétés du revêtement (dureté, résistance à l'usure et à la corrosion...). Les dépôts obtenus par rechargement laser présentent généralement une structure dense et dendritique, de bonnes propriétés mécaniques (dureté et module d'Young), mais ils contiennent parfois des fissures [I-67]. La nature du substrat est choisie de manière à ce que la zone affectée thermiquement (au niveau de l'interface) soit relativement faible, c'est-à-dire avec une faible pénétration du faisceau dans le substrat, ce qui limite les modifications métallurgiques, les contraintes résiduelles et les déformations de la pièce traitée. En dépit des propriétés supérieures des dépôts obtenus par rechargement laser, un des inconvénients de cette technologie est la taille relativement petite de la tache sur la pièce du faisceau laser qui limite alternativement la largeur d'une couche déposée en une passe.

La qualité finale du dépôt dépend de trois paramètres essentiels : la puissance, la vitesse et le grammage (la quantité de poudre). La poudre est préalablement chauffée par le faisceau laser : son irradiation est plus longue et régulière, optimisant l'homogénéité du dépôt et augmentant le rendement énergétique du procédé. Par injection de poudre, les particules métalliques, acheminées dans une buse par un gaz porteur, sont pulvérisées directement dans le faisceau laser (Figure i-9). Il existe actuellement deux technologies de buses : latérale et coaxiale par rapport au faisceau laser. La deuxième technique, adoptée dans cette étude, offre plusieurs avantages, car le jet de poudre coaxial au faisceau réduit la tendance des particules à s'éloigner de la zone de traitement : le rendement est augmenté, pouvant dépasser 90%, contre 60% avec une injection latérale [I-61]. Le jet de poudre latéral n'est pas préalablement chauffé par le faisceau laser : son irradiation est donc moins longue et irrégulière, réduisant l'homogénéité du dépôt et le rendement énergétique du procédé. Ainsi, la buse latérale est de moins en moins utilisée. La symétrie de la buse coaxiale permet également une déposition multidirectionnelle facilitant le traitement de pièces de formes complexes.

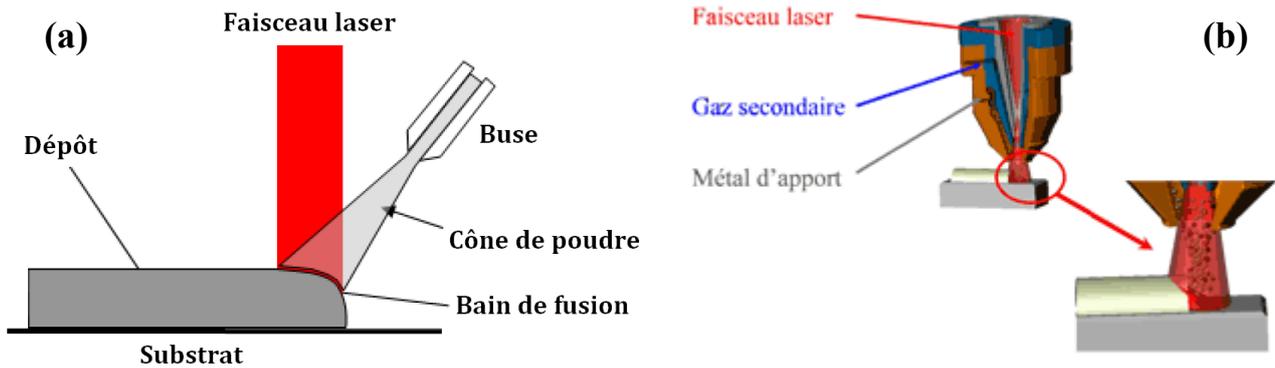


Figure i-9 - Principe du rechargement laser avec une buse latérale (a) et une buse coaxiale (b).

L'énergie délivrée par le laser est répartie entre le jet de poudre et le substrat, permettant de fondre superficiellement les particules en vol et la surface du matériau. En arrivant sur la pièce, ces poudres fondent sous l'irradiance du faisceau et créent un bain liquide. Les mouvements de convection résultant de l'action de la gravité, de la viscosité et de la tension superficielle mélangent le bain et assurent l'homogénéité du dépôt. Une légère dilution garantit une cohésion parfaite entre le revêtement et le substrat. Un déplacement de la pièce par rapport au laser génère un cordon et la juxtaposition de plusieurs cordons permet de recouvrir une surface (Figure i-10).



Figure i-10 - Surface rechargée par laser (dépôt NiCrBSi, substrat acier C38).

Traditionnellement, les sources laser CO₂ (longueur d'onde dans la gamme infrarouge lointain : $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) et Nd:YAG (longueur d'onde dans la gamme infrarouge proche : $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) sont utilisées pour réaliser les dépôts. Cependant, l'irruption sur le marché des sources de laser à diodes a ouvert une nouvelle brèche dans la réalisation de traitements de surface, en partie grâce à leur possibilité d'être fibrés [I-59]. Ce laser est en constante évolution dans les applications industrielles [I-68, I-69]. Le faisceau laser est généré par un ensemble d'éléments semi-conducteurs, appelé barrette de diodes, plaqués à l'extrémité d'un circuit de refroidissement constitué de micros conduits alimentés par l'eau de refroidissement. Les puissances obtenues sont proches de 60 Watts [I-68]. Un faisceau de puissance est alors combiné par superposition optique de plusieurs faisceaux en empilant des barrettes : « stack » de diodes. Chaque stack comprend jusqu'à 25 émetteurs qui créent un rayonnement photonique cohérent mais fortement divergent. En combinant les stacks, la puissance peut atteindre 6 kW avec une gamme de longueur d'onde oscillant de 800 à 980 nm, permettant une bonne compatibilité avec les éléments métalliques. Le taux d'absorption à la longueur d'onde du laser à diodes excède celui du laser CO₂ d'un facteur d'au moins 2,5 (Tableau i-6). Les autres avantages du laser à diodes sont le faible encombrement de la tête laser et un faisceau de dimensions rectangulaires permettant d'effectuer des revêtements larges, beaucoup plus grands que ceux des lasers CO₂ ou Nd:YAG [I-70]. Par ailleurs, la simplicité, la souplesse d'utilisation, la

grande efficacité, et le faible volume des lasers à diodes les rendent très attractifs pour des applications industrielles [I-71].

Tableau i-6 - Comparaison de certaines caractéristiques du laser à diodes vis à vis d'autres types de lasers [I-59].

	Laser CO2	Laser Nd:YAG	Laser à diodes
Longueur d'onde (μm)	10,6	1,06	0,8 - 0,9
Rendement électrique (%)	5 - 10	1 - 3	30 - 60
Compacité (cm^3/W)	1000	20	1
Transport du faisceau	Miroir	Lentille + fibre optique	Lentille ou fibre optique
Coefficient d'absorption (%)	5 - 10	25 - 30	30 - 40

Comme dans le cas des lasers Nd:YAG, la faible longueur d'onde du laser à diode est un avantage dans le traitement des matériaux, particulièrement des métaux qui absorbent beaucoup mieux le faisceau. En outre, la grande densité et l'adhérence très élevée des structures des dépôts obtenus par rechargement laser leur procurent des propriétés mécaniques supérieures lorsqu'ils sont obtenus par ce procédé [I-72, I-73]. Ainsi, compte tenu de ces nombreux avantages, la technologie laser peut apparaître particulièrement attractive en vue d'une substitution aux traitements électrolytiques. Mais d'autres procédés peuvent aussi rallonger la liste. La littérature est beaucoup moins riche concernant les alternatives aux dépôts électrolytiques de chrome dur par rechargement laser par rapport à d'autres technologies de déposition par voie sèche, comme la projection HVOF. Cependant, les mêmes matériaux peuvent être déposés par ces deux procédés en modifiant la granulométrie des poudres utilisées. Ainsi, de bonnes alternatives peuvent concerner le cermet WC-Co et l'alliage Tribaloy[®] [I-12].

Il semble alors nécessaire d'évaluer précisément les solutions alternatives développées par projection thermique. D'une part pour évaluer leur comportement vis-à-vis du chrome dur, et d'autre part pour envisager certaines améliorations futures grâce à un traitement laser.

1.3.1.2. La projection thermique

1.3.1.2.1. Principe et caractéristiques des dépôts

La projection thermique est un procédé qui comme son nom l'indique, consiste à projeter à une certaine vitesse et à haute température, un matériau dans un état plus ou moins fondu. Les particules s'écrasent alors sur un substrat à l'état liquide, où elles se solidifient lors du refroidissement. C'est l'empilement des particules qui forme le dépôt, lié au substrat non par une liaison chimique, mais essentiellement par un ancrage mécanique (Figure i-11).

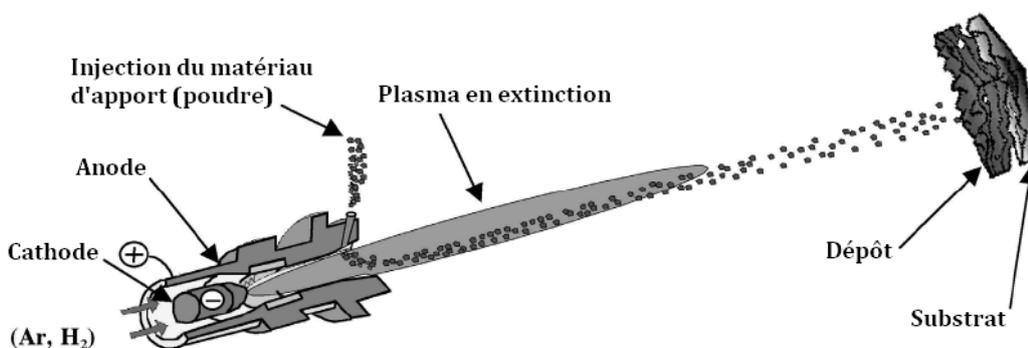


Figure i-11 - Principe de la projection thermique [I-74].

Cette technologie permet de projeter tous types de matériaux (sauf le bois) si une règle élémentaire est respectée : il faut veiller à ce que le matériau présente un écart entre son point de fusion et sa température d'ébullition supérieur à 300°C [I-75] pour éviter qu'il ne se sublime.

Généralement, les procédés de projection thermique ont une productivité plus élevée que l'électrodéposition de chrome dur sur des pièces de géométrie simple (cylindres, axes, pistons, arbres...). Concernant l'électrodéposition de chrome dur, le taux de dépôt dépend de l'étendue du substrat à revêtir et de l'épaisseur du dépôt. Il faut compter plus de 15 heures pour réaliser un chromage de 200 µm d'épaisseur sur 1 m² [I-17]. Ce temps de traitement est très important, d'autant plus que parfois seules quelques pièces peuvent être placées dans un bain. Les temps de traitements sont beaucoup plus intéressants pour des petites pièces (visseries) car beaucoup de pièces peuvent être traitées ensemble dans le même bain. Inversement, en projection thermique, il faut quelques heures pour réaliser un dépôt épais ($e > 100 \mu\text{m}$) sur de grandes pièces et moins d'une heure pour de plus petites pièces [I-12]. Dans ce cas la productivité diminue en traitant des pièces plus petites et de géométrie complexe, en raison de la programmation des robots et de la nécessité de masquer certaines parties. En revanche, en utilisant des torches adéquates, il est également possible de réaliser des dépôts internes sur des pièces cylindriques creuses, opération délicate, voire impossible par un procédé électrolytique. La projection thermique est donc beaucoup plus polyvalente. En outre, la résistance à l'usure des dépôts projetés étant meilleure, la durée de vie des pièces traitées est plus longue, ce qui contribue également à améliorer les performances environnementales de la projection thermique.

Les caractéristiques des dépôts projetés (structure, morphologie, composition chimique...) et leurs propriétés (tenue à l'usure, à la corrosion...) découlent directement des caractéristiques des lamelles donc des transferts thermocinétiques qui interviennent lors du procédé.

Lors de leur solidification, les particules fondues forment un réseau imparfait de lamelles qui génèrent un réseau de porosité interconnecté, anisotrope et tridimensionnel. Cette porosité comprend les pores, les fissures inter-lamellaires et intra-lamellaires. Les fissures inter-lamellaires parallèles au plan des lamelles sont dues à des contacts hétérogènes entre les lamelles par mauvais mouillage du substrat ou de la lamelle inférieure. Les fissures intra-lamellaires, perpendiculaires au plan des lamelles, sont dues à la relaxation des contraintes résiduelles (Figure i-12). La porosité constitue en réalité des canaux perforants (grâce à son grand degré d'interconnexion), créés par les fissures intra-lamellaires, qui relie le substrat à la surface du dépôt [I-76].

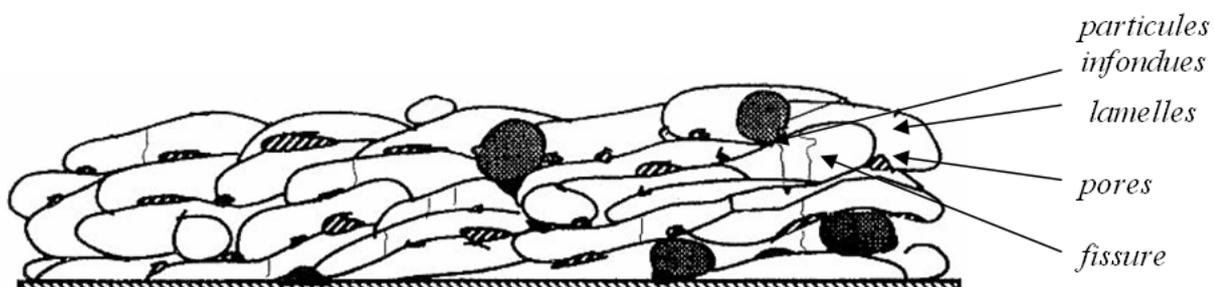


Figure i-12 - Structure d'un dépôt obtenu par projection plasma [I-77].

1.3.1.2.2. Les différents procédés de projection

La projection thermique regroupe une large gamme de procédés. Chacun d'entre eux se distingue par la nature des matériaux déposés et par le choix du paramètre prépondérant :

température (APS) ou vitesse (HVOF, cold spray). Si les projections APS et HVOF sont bien implantées industriellement, la projection cold spray est encore peu utilisée.

1.3.1.2.2.1. Projection HVOF

La projection supersonique HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel*) utilise le principe des moteurs de fusée pour créer une flamme avec une vitesse d'éjection des gaz très rapide ($1600 < v \text{ (m/s)} < 2000$) [I-75]. Si la projection HVOF se caractérise par une grande énergie cinétique, la température des particules en vol est relativement modeste. La transformation de l'énergie cinétique des particules à l'impact provoque leur déformation plastique et induit une bonne adhérence du matériau projeté. Cette technique se distingue par un meilleur accrochage des particules sur le substrat et une faible porosité des dépôts [I-75]. Les températures employées permettent ainsi de réduire la décarburation des carbures dans des matrices métalliques et l'oxydation pour les métaux. Ce qui explique que les dépôts réalisés présentent d'excellentes propriétés mécaniques : une grande densité qui protège les dépôts de la fissuration [I-78, I-79], une forte adhérence et une très bonne résistance à l'usure, ainsi qu'à la corrosion [I-80].

La recherche a déjà été initiée pour évaluer les avantages de dépôts HVOF par rapport au chrome dur [I-47, I-81]. La réalisation de revêtements par projection HVOF est rapide et adaptée à la production de gros volumes, comme des trains d'atterrissage dans l'aéronautique. En effet, cette technologie a fait ses preuves comme alternative au chromage dur dans différentes cas [I-12, I-47, I-78, I-81, I-82, I-83] où des pièces (trains d'atterrissage, pistons, valves...) sont soumises à de fortes contraintes et à la corrosion [I-84, I-85]. Les dépôts obtenus présentent une adhérence élevée ainsi qu'une grande compacité. Trois systèmes prometteurs ont été ciblés : les cermets WC-12Co, Cr₃C₂-25NiCr et l'alliage Tribaloy[®] ⁴ (alliage principalement constitué de Co et Mo) avec des performances mécaniques et tribologiques très intéressantes par rapport au chrome dur [I-47, I-81, I-86]. La résistance à l'usure des alliages métalliques déposés par HVOF n'est pas aussi importante que celle des cermets (céramique dans une matrice métallique), mais elle peut tout à fait être comparable, voire supérieure aux dépôts électrolytiques de chrome dur [I-87].

Les cermets déposés par HVOF montrent donc d'excellents résultats de résistance à l'usure dans des conditions de fonctionnement sévères, les cermets WC-Co dépassant même les dépôts de chrome dur [I-12, I-88] puisqu'ils peuvent résister à des pressions de contact élevées sans délamination [I-89]. Les cermets Cr₃C₂-NiCr présentent des performances tribologiques plus faibles que WC-Co, mais peuvent fonctionner dans des environnements corrosifs plus agressifs ou à des températures élevées (jusqu'à 800°C), contrairement aux dépôts de chrome dur, dont la dureté diminue fortement pour des températures supérieures à 200°C [I-83, I-90]. Les cermets déposés par HVOF sont également préférables aux dépôts de chrome dur pour des composants soumis à de l'usure par fatigue : l'électrodéposition peut en effet porter préjudice à la résistance à la fatigue, par la présence de contraintes résiduelles de tension et de microfissures transversales, tandis que les dépôts HVOF peuvent améliorer la limite en fatigue des pièces. En effet, une sélection adéquate des paramètres de projection peut générer des contraintes résiduelles en compression dans le dépôt en exploitant l'effet de matage provoqué par l'impact des particules semi-fondues ou infondues [I-91, I-92]. La projection HVOF est également adaptée à une vaste gamme de substrats y compris les matériaux sensibles à la chaleur (alliages légers), en choisissant certains paramètres de projection [I-93]. Dans le cas de l'électrodéposition de chrome dur, le grenailage ou polissage sont suffisants pour introduire des contraintes en compression dans des substrats classiques en acier, mais

⁴ Deloro Stellite GmbH, Zur Bergpflege 53, 56070 Koblenz, Germany.

d'importantes modifications dans le procédé ainsi que des décapages chimiques sont nécessaires pour d'autres substrats métalliques (acier inoxydable, aluminium...).

Cependant, certaines limites peuvent apparaître avec des dépôts HVOF. Tout en offrant une excellente protection contre l'usure, les cermets peuvent également infliger des taux élevés d'usure abrasive aux partenaires de friction, en particulier WC-Co [I-94]. En outre, un *post* usinage des dépôts est généralement nécessaire en raison de leur rugosité brute de projection ($R_a \sim 3 - 15 \mu\text{m}$), ce qui augmente légèrement le coût des pièces, mais qui est surtout délicat et très long à cause de la grande dureté des dépôts. Pour réduire la rugosité des dépôts bruts de projection, il est possible d'utiliser des poudres de granulométrie moyenne très fine, $d_{50} < 20 \mu\text{m}$, qui produisent de plus petites lamelles. Cependant, les résultats sont ambigus par rapport aux performances tribologiques des dépôts, tantôt bonnes [I-82], tantôt limitées [I-94]. Les petites particules peuvent en effet conduire à une décomposition accrue des carbures pendant le vol, une dissolution des carbures dans la matrice et à l'oxydation des gouttelettes, auxquelles on peut remédier en incluant des additifs aux poudres utilisées. Enfin, une autre option pour réduire les opérations de *post* usinage consiste à mettre en application des procédures automatiques de finition.

Enfin, la résistance à la corrosion des carbures de tungstène dans une matrice de cobalt est une autre limite de ces dépôts HVOF. Elle n'est pas toujours supérieure à celle des dépôts électrolytiques de chrome dur et des résultats contrastés existent dans la littérature [I-84, I-95]. Des essais électrochimiques ont mis en évidence qu'en l'absence de chlorures, les dépôts WC-Co ne présentent pas la passivité élevée des dépôts de chrome dur. En présence de chlorures, en revanche, les dépôts de WC-Co montrent une résistance à la corrosion supérieure à celle du chrome dur dont la passivation est altérée [I-96]. Dans des conditions de corrosion atmosphérique, WC-Co présente parfois une meilleure résistance à la corrosion, car cette dernière se développe de façon uniforme, tandis que les dépôts de chrome dur peuvent être sujets à de la piqûration. Ce résultat n'est cependant pas toujours observé et les dépôts de chrome dur peuvent également présenter de meilleurs résultats que WC-Co [I-84]. Pour surmonter cette limitation, il est possible d'utiliser des cermets WC où la matrice Co est en partie ou totalement remplacée par une autre matrice, comme des alliages Fe-Ni-Co ou Fe-Cr-Al. Mais le plus simple reste l'utilisation d'alliages métalliques déposés par HVOF qui peuvent être utilisés à la place des cermets quand la résistance à la corrosion est le souci premier plutôt que la résistance à l'usure. Les compositions appropriées en alliage peuvent offrir une protection très efficace du substrat contre la corrosion, même dans des environnements chlorés [I-95].

1.3.1.2.2.2. Projection à la torche à plasma

Le plasma, quatrième état de la matière, a été introduit par Langmuir en 1928, pour désigner les gaz ionisés. Entre une cathode axiale en tungstène et une anode en cuivre en forme de tuyère, toutes deux refroidies par circulation d'eau, un arc électrique est amorcé par haute fréquence et entretenu par une source de courant à basse tension dans un flux de gaz plasmagène (800 A - 100 V). Le mélange de gaz généralement utilisé pour former l'atmosphère plasmagène est constitué d'argon (ou d'azote) et d'hydrogène (ou d'hélium). L'argon est préféré en raison de sa masse molaire ($M_{Ar} = 4,024 \text{ g/mol}$ contre $M_N = 1,693 \text{ g/mol}$ pour l'azote). L'énergie contenue dans le gaz se libère différemment avec l'augmentation de la chaleur s'il est diatomique ou monoatomique. Pour développer beaucoup d'énergie avec une température moyenne, des gaz diatomiques (N_2 ou H_2) sont choisis, alors que pour une température élevée, des gaz monoatomiques sont préférés (Ar ou He). Sous l'effet d'une température élevée, il y a dissociation des molécules de gaz puis ionisation de ce dernier et obtention d'un milieu très conducteur (formation de plasma) permettant l'entretien d'un arc électrique entre la cathode et l'anode présentant une différence de potentiels.

Lorsque cet arc électrique est confiné, les pertes énergétiques dans le milieu extérieur sont réduites et le phénomène est amplifié. Lors de son passage à l'anode, le gaz plasmagène, soumis à une forte expansion (plus de 100 fois son volume), contribue à la constriction de l'arc, ce qui augmente sa température et le force à sortir de l'anode. Dans la tuyère anode (relativement longue), il y a un échange de chaleur quasi complet entre l'arc et le gaz utilisé. La flamme plasma, constituée de gaz dissociés et partiellement ionisés, émerge de la tuyère à grande vitesse (Mach 1) et à haute température (jusqu'à 18000°C), permettant d'obtenir une bonne fusion et un bon étalement des particules lors de l'impact sur le sujettile.

Il est possible d'utiliser les propriétés de ce plasma pour fondre tout type de matériaux, y compris réfractaires, sous forme de poudre ou de fil, qui, une fois émulsionnés dans le gaz support, sont injectés dans le plasma. Une fois accélérées et fondues, les particules sont projetées sur la surface de la pièce à revêtir (avec une énergie cinétique importante), permettant un accrochage satisfaisant pour former un dépôt : il s'agit de projection à la torche à plasma d'arc soufflé (l'énergie de l'arc étant récupérée par le biais de l'écoulement du gaz plasmagène).

Bien que la projection HVOF puisse se présenter comme solution privilégiée pour remplacer le chrome dur, en partie grâce aux meilleures propriétés des dépôts (Figure i-13), de récentes améliorations ont été apportées au procédé de projection APS pour améliorer la porosité interconnectée et augmenter l'adhérence des dépôts. Le procédé de projection plasma tri-cathode avec injection axiale de poudre peut également être considéré pour des applications de remplacement du chrome dur [I-97]. Il consiste à remplacer un système simple anode, simple cathode, par un système triple cathodes avec anodes en cascade. Outre l'amélioration technique, les bénéfices peuvent être intéressants d'un point de vue environnemental, puisque les rendements sont améliorés, il n'y a pas besoin d'hydrogène et la torche a une durée de vie prolongée, car les trois cathodes s'usent moins vite qu'une seule.

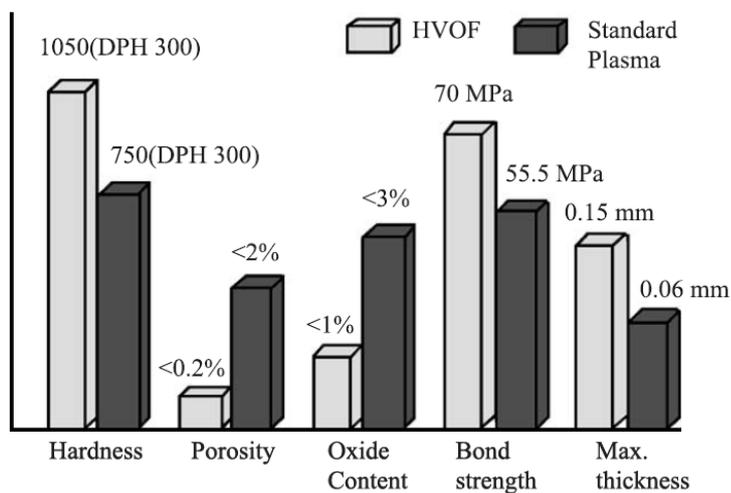


Figure i-13 - Caractéristiques générales des dépôts obtenus par projection HVOF et par projection plasma [I-98].

Dernière née des techniques de projection thermique, la projection cold spray se distingue des projections HVOF et APS et présente certains avantages pour le traitement des matériaux dans la mesure où la matière n'est pas fondue (pas d'oxydation, le dépôt formé a les mêmes propriétés que la poudre...).

1.3.1.2.2.3. Projection à froid (« cold spray »)

La projection à froid, dite « cold spray » est une technique de projection qui fait interagir des particules, à l'état solide, entrant en collision avec un substrat à très grande vitesse. Il est possible de déposer métaux, alliages, polymères et composites sur une grande diversité de substrats. Les particules projetées sont à une température inférieure à la température de fusion ($T_{\max} < 800^{\circ}\text{C}$), conservant ainsi un état pseudo solide. De plus, avec ces températures, relativement basses, il y a peu d'oxydation des particules en vol, ce qui confère aux revêtements une conductivité thermique et électrique plus élevée. L'énergie cinétique des particules est très importante ($v_{\text{particules}} = 450 - 1000 \text{ m/s}$) et sa conversion en énergie thermique lors de l'impact entraîne leur déformation plastique. Le dépôt est constitué d'une superposition de particules ayant impacté le substrat à l'état solide, ce qui permet d'éviter d'autres effets indésirables liés au travail à haute température : évaporation, fusion - recristallisation, contraintes résiduelles, ruptures de liaisons et inclusion de gaz [I-99, I-100]. Par ailleurs, au dessus d'une vitesse critique, il y a une instabilité structurelle entraînant une liaison métallurgique du dépôt sur le substrat, avec une porosité quasi nulle. Les dépôts réalisés sont très denses, cependant, il est possible d'en contrôler la porosité, en utilisant des poudres de granulométrie plus grosse ($d_{50} > 100 \mu\text{m}$) pour avoir un taux de porosité d'environ 7 - 8%.

Contrairement aux autres procédés de projection thermique, lors de la projection à froid, il n'y a pas de fusion des particules avant leur impact sur le substrat. L'adhésion des particules est seulement due à leur énergie cinétique. Elle apparaît seulement au-dessus d'une vitesse critique des particules dont la valeur dépend de la température et des propriétés thermomécaniques (densité et température des particules) du matériau projeté [I-101]. Même si les mécanismes expliquant la déformation à l'état solide des particules et la création de liaisons n'ont pas encore été caractérisés avec certitude, il semble que la déformation plastique à l'impact provoque une rupture des films superficiels (couches d'oxydes) et permet un contact particulier entre les matériaux purs sous haute pression ce qui entraîne la formation de liaisons entre les réseaux cristallins [I-102]. Par conséquent, les matériaux ductiles (métaux et polymères) sont facilement déposables avec cette technique, alors que les matériaux fragiles (céramiques) ne peuvent être projetés que par co-projection avec un matériau ductile, jouant le rôle de matrice, dans laquelle s'insèrent les particules fragiles [I-103]. Cependant, il est possible de projeter des carbures [I-104, I-105, I-106] dans le but de réaliser des dépôts nanostructurés, avec une très faible porosité et une très grande dureté. Il s'agit d'une alternative aux dépôts cermet obtenus par projection HVOF, dans le but de réduire au minimum la dégradation des revêtements. Le choix du matériau à projeter est essentiel car il doit posséder une bonne ductilité pour rendre possible son adhésion. De même le choix des conditions de tir (température, pression et granulométrie des particules) est important pour réaliser le dépôt à une température la plus basse possible ($T < T_{\text{fusion}}$). L'avantage écologique de cette technologie est que les poudres résiduelles peuvent être réutilisées jusqu'à 100%. Comme alternative aux dépôts de chrome dur, la projection cold spray pourrait permettre une réduction des coûts de 30 à 40% par rapport aux traitements de surface palliatifs actuellement employés [I-107].

La figure i-14 permet de mieux cibler les différences fondamentales entre les projections cold spray, APS et HVOF. En effet, d'une technologie à l'autre, l'effet cinétique ou l'effet thermique est prépondérant. Toutes ces techniques de projection thermique ne sont pas concurrentes entre elles, mais bien complémentaires : il n'existe pas une, mais des techniques mieux adaptées à certaines applications. Le choix du matériau projeté influence beaucoup le choix de la technique de projection utilisée.

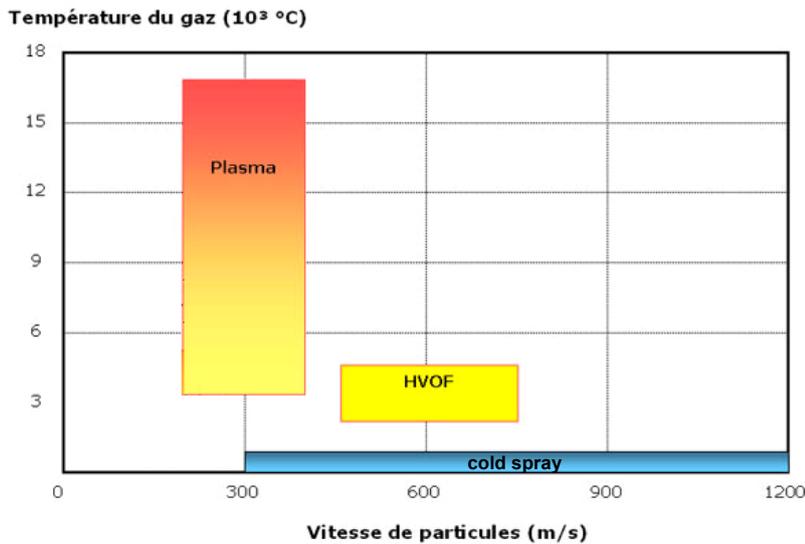


Figure i-14 - Frontières des paramètres des différentes techniques de projection [I-108].

En outre, même si les dépôts obtenus par projection cold spray et HVOF sont très denses, ce n'est pas le cas des dépôts projetés plasma qui pour affiner leur microstructure (réduire leur forte porosité), peuvent être retraités *a posteriori* par un traitement laser. Tout est une question d'application ultérieure et donc de propriétés requises.

1.3.1.2.3. Les inconvénients de la projection thermique

Pour les applications mécaniques de matériaux revêtus par projection thermique, l'adhérence du revêtement au substrat est probablement le paramètre le plus important à considérer. Sa définition reste relativement complexe. Alors que les mécanismes d'adhésion peuvent mettre en jeu de la diffusion, des forces électrostatiques, voire des liaisons chimiques, la projection thermique ne fait apparaître majoritairement qu'un accrochage mécanique. Cette adhésion mécanique dépend de l'état des surfaces de contact : l'adhérence croît de façon quasi-linéaire avec la rugosité de la surface jusqu'à une certaine limite, où des bulles d'air se forment [I-109]. Pour obtenir une accroche maximale, il faut donc traiter préalablement la surface de la pièce à revêtir de manière à créer une forte rugosité. Généralement, les substrats à revêtir sont dégraissés à l'aide de solvants non chlorés (acétone et éthanol) puis sablés avec de l'alumine de type corindon.

Un autre facteur semble influencer aussi l'accrochage mécanique des particules sur le substrat et donc l'adhérence du dépôt. En effet, une augmentation de la température du substrat conduit à un meilleur mouillage donc à une meilleure adhérence des dépôts (Figure i-15) [I-110]. Par ailleurs, la rugosité du substrat peut augmenter le phénomène d'éclaboussure des gouttelettes en fusion et ainsi diminuer le rendement [I-111]. L'ancrage mécanique prend donc vraisemblablement le pas sur le mouillage du substrat par les particules.

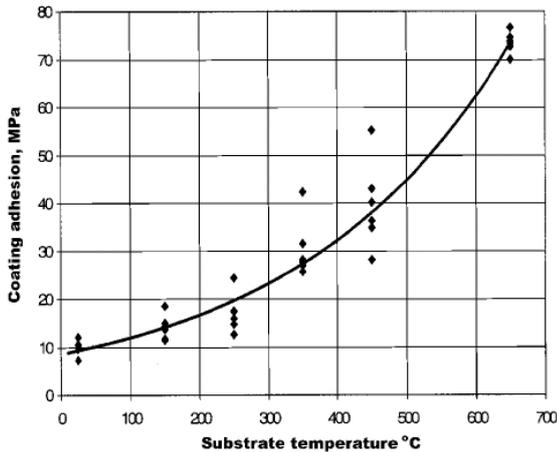


Figure i-15 - Effet de la température du substrat sur l'adhérence d'un dépôt de nickel sur un substrat en acier inoxydable [I-110].

Les études tribologiques de ces dépôts montrent que deux facteurs influencent leur comportement à l'usure : la force des liaisons à l'interface et les propriétés mécaniques du dépôt, influencées par les changements de microstructures et les paramètres de projection [I-31, I-112, I-113, I-114]. Li *et al.* [I-115] ont développé un modèle numérique pour prévoir les effets de la conduction de la chaleur des particules et la re-solidification ayant lieu sur le substrat lorsque des gouttelettes de matière fondue viennent s'éclater sur sa surface. Cette simulation indique que la solidification des lamelles (ex-gouttelettes) et la fusion du substrat apparaissent simultanément en interagissant l'une sur l'autre. Les auteurs ont montré que les particules projetées, autant que le substrat, jouent un rôle important dans la profondeur maximale de la zone affectée thermiquement, et par conséquent, sur la force de la liaison dépôt - substrat et sur sa mouillabilité.

La projection thermique présente donc certaines limitations qui peuvent sérieusement altérer la durée de vie des dépôts utilisés lorsqu'une grande résistance mécanique et/ou chimique est requise. Il s'avère donc nécessaire de trouver des solutions pour corriger ces problèmes.

1.3.1.3. Les procédés hybrides

Différentes technologies peuvent être envisagées pour corriger les défauts des dépôts réalisés par projection thermique. Cependant, la technologie laser, de par sa flexibilité et sa polyvalence, est une solution de choix qui pourra permettre plusieurs voies d'amélioration.

1.3.1.3.1. Optimisation de l'adhérence des dépôts projetés

Il est possible de modifier *in situ* les propriétés interfaciales des dépôts en couplant une torche de projection et un laser impulsif. Le procédé Protal[®] (Projection thermique assistée par laser) consiste à coupler un laser Nd:YAG et un dispositif de projection thermique, en vue d'un prétraitement simultané de la surface du substrat [I-116]. Le laser Nd:YAG (durée d'impulsion de 10 ns, puissance de 40 W), vient ainsi modifier la surface du substrat quelques millisecondes avant l'étalement des premières particules projetées (Figure i-16). L'irradiation laser provoque une ablation superficielle du substrat qui permet d'en éliminer le film superficiel de contamination, et de générer ainsi un état de surface favorable à l'adhésion du revêtement. Cette technique semble particulièrement adaptée pour les substrats ductiles (en limitant leur fragilisation par fissuration), mais aussi pour les substrats particulièrement durs pour lesquels l'opération de sablage peut poser

problème. Elle permet ainsi l'augmentation de l'adhérence et de la cohésion des dépôts, si le traitement est maintenu en cours de projection [I-117].

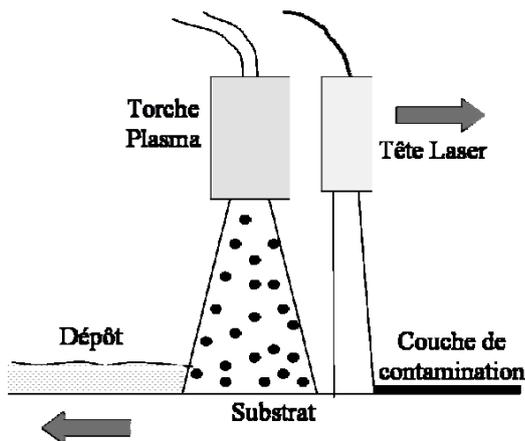


Figure i-16 - Principe de la projection thermique combinée à un traitement laser [I-118].

Le contrôle de la microstructure peut également se faire via une meilleure maîtrise des conditions de refroidissement lors de la réalisation des dépôts. Dans ce cas, préchauffage laser, projection thermique et refroidissement cryogénique peuvent être associés afin de maîtriser au mieux le cycle thermique subi par la matière (procédé HeatCool®) [I-119]. Le préchauffage de la surface juste avant la réalisation du dépôt permet en effet un meilleur étalement des gouttelettes et de réduire ainsi les phénomènes d'éclaboussures. Ainsi, l'adhérence, la cohésion et la densité du dépôt peuvent être améliorées. L'étape de refroidissement rapide, juste après l'impact des particules, laisse évacuer les calories de la surface afin d'éviter la diffusion de la chaleur dans le substrat et les transformations métallurgiques correspondantes et/ou l'accumulation des contraintes [I-120].

1.3.1.3.2. Optimisation de la structure des dépôts par refusion *a posteriori*

Malgré les températures atteintes dans le jet thermique, le court intervalle de temps de traversée du plasma par les particules (quelques μs) et l'instabilité de celui-ci rendent difficile la fusion complète de toutes les particules projetées. Les revêtements formés présentent alors une structure lamellaire hétérogène, poreuse et hautement anisotrope, limitant certaines propriétés [I-121, I-122].

Pour palier ces inconvénients différents *post* traitements peuvent être envisagés. Partant de ce principe, différents moyens de refusion sont envisageables (flamme, induction, IR, traitement thermique...). Mais le laser semble particulièrement intéressant, en raison des gammes de puissances pouvant être développées, mais également compte tenu de sa forte localisation pour refondre partiellement ou complètement un dépôt. Pour densifier et modifier les structures des revêtements projetés avec la refusion laser *a posteriori* deux étapes se succèdent : le dépôt est effectué de manière classique (projection thermique), puis il est refondu partiellement ou totalement au moyen d'un faisceau laser, ce qui modifie la microstructure du dépôt. Le passage à l'état liquide associé aux vitesses de solidification élevées (quelques cm/s) permet d'obtenir un affinement de la microstructure et une répartition plus homogène des éléments d'alliage. Les épaisseurs modifiées vont de quelques microns jusqu'au millimètre.

Ce *post* traitement peut être utilisé pour s'affranchir des défauts caractéristiques de la projection thermique et améliorer les propriétés des dépôts par homogénéisation et densification [I-

123]. Cependant, la fusion complète d'une surface pour rectifier ces défauts peut générer des fissures [I-124], pouvant altérer les propriétés anticorrosives des dépôts. Le choc thermique entre la couche déposée et le nouveau revêtement généré par la refusion laser peut en être à l'origine [I-125]. Un autre inconvénient d'une fusion complète est que ce traitement est long, donc coûteux [I-126], nécessitant de trouver un bon compromis entre projection et refusion laser. Différentes études ont montré qu'un *post* traitement par refusion laser sur des dépôts métalliques [I-126, I-127] ou cermets [I-123, I-128] réduit fortement la porosité et augmente significativement l'adhérence des dépôts grâce à une substitution de l'ancrage mécanique. Les propriétés mécaniques et tribologiques sont également améliorées grâce à un affinement d'une structure dendritique, d'une dispersion homogène de fins précipités, de la présence de phases métastables et de structures à cristaux extrêmement fins ou amorphes.

Les résultats sont supérieurs par rapport à la refusion à la flamme [I-127]. Par ailleurs, la résistance à la corrosion des dépôts peut également être améliorée, que la refusion soit partielle [I-125] ou totale [I-129]. Enfin, il est possible de fondre la surface d'un matériau et de projeter dans le même temps dans le bain liquide des particules très dures de carbures, qui restent intactes et vont jouer un rôle d'abrasif dans la structure du dépôt [I-59]. En revanche, dans le cas des céramiques, la modification structurale induite par le traitement laser, à savoir le passage d'une structure lamellaire à une structure dendritique colonnaire, peut altérer le comportement tribologique des revêtements [I-130]. Le laser CO₂ reste ici privilégié et les études utilisant un laser à diodes pour la refusion restent rares [I-131].

La refusion laser *a posteriori* reste cependant un traitement palliatif qui induit une étape supplémentaire lors de l'élaboration d'un dépôt. Afin d'adapter les caractéristiques des revêtements au cours de leur élaboration sans générer un taux élevé de contraintes de refroidissement, incompatibles avec les propriétés de résistance mécanique et chimique, la refusion laser *in situ* de dépôts lors de leur élaboration apparaît comme une alternative avantageuse.

1.3.1.3.3. Optimisation de la structure des dépôts par refusion *in situ*

La refusion *in situ* sous irradiation laser a tout d'abord été utilisée pour traiter des dépôts céramiques de zircone yttrée [I-132, I-133, I-134]. Ce matériau, comme la plupart des céramiques est déposé par projection APS pour des applications de barrière thermique essentiellement pour l'aéronautique. Les dépôts réalisés par APS sont caractérisés par une forte porosité interconnectée, la présence de fissures et une forte anisotropie. Ces propriétés sont ici particulièrement intéressantes pour favoriser l'évacuation du flux de chaleur. D'où les bonnes applications de ces dépôts comme barrière thermique. L'apport de la refusion *in situ* permet en fait de contrôler l'architecture des dépôts en maîtrisant la proportion de fissures, parallèles et/ou perpendiculaires, contenues au sein du dépôt [I-133, I-134].

Ces travaux de refusion laser *in situ* ont été menés avec un laser Nd:YAG, mais des travaux similaires ont été conduits avec un laser CO₂ et ont mis en évidence l'augmentation de la résistance à l'usure des dépôts de ZrO₂-Y₂O₃ grâce au procédé de refusion laser [I-114]. Par ailleurs, il a été mis en évidence que la refusion *in situ*, à des longueurs d'onde plus courtes (laser à diodes), permet la modification des caractéristiques microstructurales de revêtements de zircone yttrée avec une transition d'une structure lamellaire à une structure colonnaire (Figure i-17) [I-77]. Le procédé augmente la durée de vie des dépôts lors de cycles thermiques par rapport aux dépôts barrières thermiques brut de projection. Les fissures verticales induites par le traitement de refusion laser améliorent la résistance aux chocs thermiques. Le traitement induit d'une part, une meilleure cohésion du dépôt mais également une structure colonnaire fine qui améliore les propriétés

thermomécaniques des couches. En revanche, les travaux de refusion laser *in situ* sont rares concernant d'autres matériaux, notamment métalliques et composites.

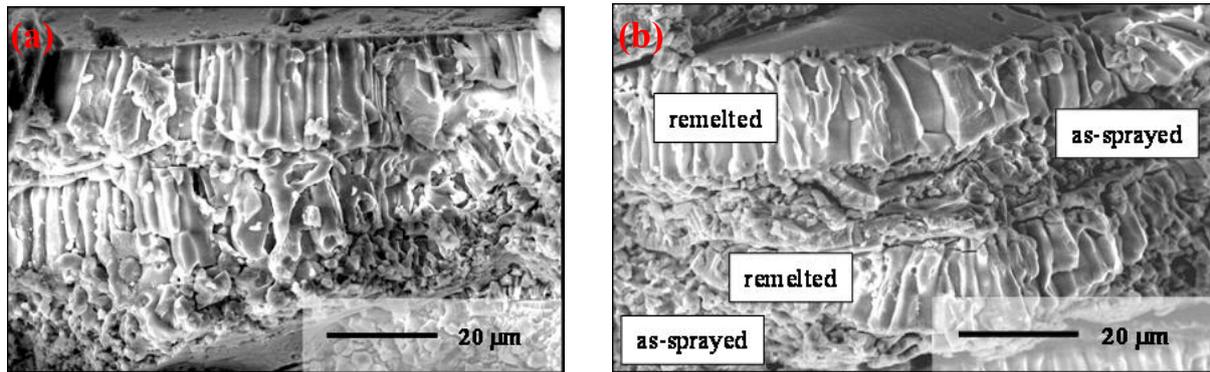


Figure i-17 - Microstructures caractéristiques de Y-PSZ obtenues par projections continues (a) et alternées (b) de refusion simultanée à l'étape de projection APS [I-77].

Plus rarement, des essais de refusion laser *in situ* couplant un procédé de projection VPS (*Vacuum Plasma Spraying*, projection à basse pression) et un laser de puissance CO₂ ont été conduits pour réaliser des dépôts métalliques [I-135, I-136, I-137] et ont montré une amélioration au niveau de l'adhérence et des propriétés tribologiques des couches traitées. L'intérêt d'un tel traitement réside dans l'obtention de couches plus dures (Figure i-18).

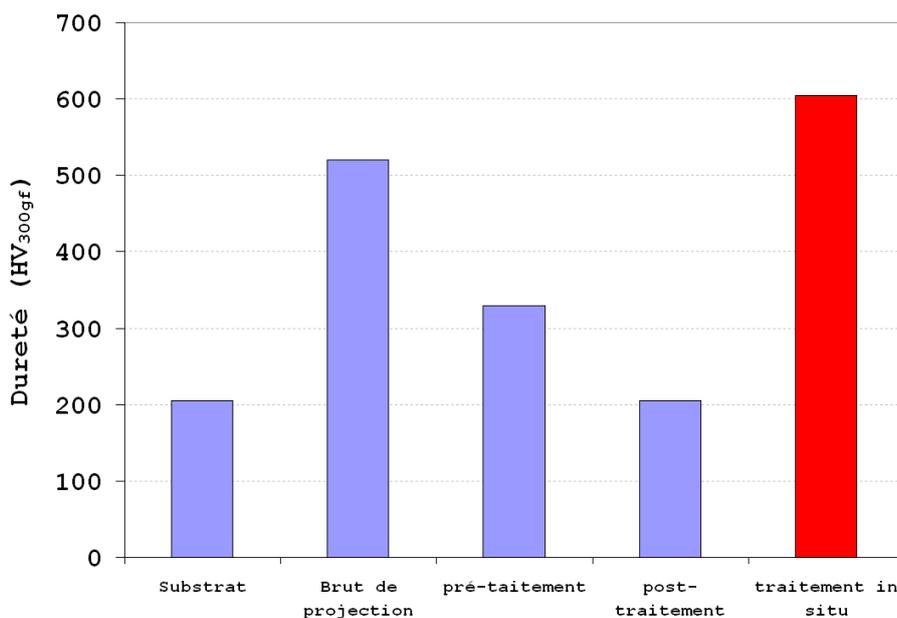


Figure i-18 - Résultats des travaux des travaux d'Eguchi *et al.* sur l'évolution de la dureté de dépôts NiCrAlY en fonction du traitement appliqué [I-137].

Plus récemment, la projection plasma a été associée simultanément à un faisceau laser (Nd:YAG, $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$), dans un procédé de fabrication rapide directe et additive de dépôt plasma, qui s'apparente à de la soudure 3D [I-138, I-139]. Cette technique utilise une torche de projection plasma pour fournir un débit de poudre uniforme, qui est déposée dans un bain en fusion, entretenu par la chaleur du plasma. Ainsi, des dépôts très épais, avec une bonne résistance mécanique, peuvent être réalisés, couche par couche, par la fusion et la solidification rapide du matériau de base. Cette technique semble plutôt destinée à la réalisation directe de petites pièces mécaniques, de géométrie très complexe, à fortes valeurs ajoutées.

Finalement, la refusion laser *in situ* peut s'avérer être une solution élégante comme alternative aux dépôts de chrome dur, car les propriétés des dépôts bruts de projection peuvent être améliorées. Contrairement à la projection thermique, peu d'études ont été menées pour trouver des alternatives aux dépôts de chrome dur par traitements laser. Cette technologie permet d'architecturer et d'agencer un dépôt en fonction des sollicitations envisagées, d'où des applications potentielles pour différents matériaux comme les auto-fondants denses NiCrBSi par exemple.

1.3.2. Autres matériaux de substitutions

Il n'existe pas de solution unique permettant la substitution des dépôts de chrome dur, ni un matériau capable pour l'instant de répondre à la fois aux problématiques de protection contre l'usure et la corrosion. Il existe plusieurs solutions, plus complémentaires que concurrentes, et le matériau à déposer ne peut pas forcément être utilisé avec n'importe quelle technique. Parmi une infinité de compositions chimiques existantes, il va falloir trancher pour définir un matériau à la fois acceptable pour l'environnement, mais possédant des propriétés techniques performantes, notamment de protection contre la corrosion et l'usure, pour proposer une alternative plausible aux dépôts de chrome dur. Les trois solutions les plus couramment rencontrées dans la littérature sont les cermets WC-Co, Cr₂C₃-NiCr et les alliages bases cobalt Tribaloy[®] T-400 et T-800.

1.3.2.1. Solutions déjà envisagées

Les principales innovations relatives à la projection thermique concernent le développement des matériaux. Par exemple, une attention particulière a été consacrée récemment aux verres métalliques [I-140, I-141]. Dans ces matériaux, l'absence d'un réseau ordonné empêche la présence de plan de glissement permettant le mouvement simple des dislocations. Il offre de plus une grande dureté et une résistance à la corrosion élevée. La projection HVOF est particulièrement appropriée à ce type de dépôt, grâce au refroidissement très rapide des lamelles et à la température relativement basse des substrats [I-142]. Particulièrement, les verres métalliques à base de fer pourraient offrir de bonnes performances tout en réduisant ou éliminant l'utilisation d'autres éléments chers, voir toxiques, tels que Co, Cr, Ni... [I-143]. Mais les compositions les plus pertinentes concernant une substitution de chrome dur ne sont pas encore ciblées, tout comme le champ d'application de tels dépôts.

Pour augmenter les caractéristiques des dépôts cermets obtenus par HVOF, l'utilisation de poudres contenant des nanoparticules de carbures a été également étudiée [I-144]. Les améliorations récentes des techniques de synthèse des poudres nanostructurées et leur utilisation industrielle croissante rendent les poudres contenant des nanoparticules de WC très intéressantes - réduction de la rugosité, du coefficient de frottement, de l'usure des contre corps, meilleure résistance à la corrosion. Mais ils sont particulièrement sensibles aux conditions de dépôt. En outre, du point de vue impact sur l'environnement et sur la santé, les nanoparticules semblent fortement visées dans les années à venir par la toxicité et cancérogénicité des poudres. Les poudres nanostructurées de cermets sont plus enclines à la décomposition et à la dissolution des carbures. Le chauffage des particules pendant la projection doit donc être réduit en abaissant leur temps de séjour en vol et en limitant la température de la flamme [I-104]. Encore une fois, la modification de la chimie des poudres, en employant des additifs pour empêcher la dissolution des carbures, pourrait améliorer les propriétés des dépôts nanostructurés.

Par ailleurs, le degré de porosité interconnectée des dépôts céramiques (fragiles) réalisés par HVOF permet la pénétration d'agents corrosifs et empêche de les considérer comme alternative crédible au chrome dur [I-145]. Cependant, la production de dépôts céramiques denses par

projection thermique est possible en utilisant des matériaux en suspension dans un liquide [I-146]. Avec leurs fortes duretés, leurs cohésion et ténacité élevées, leurs faibles rugosités et leurs porosités moins interconnectées, les dépôts présentent alors une excellente résistance à l'usure et peuvent assurer au substrat une certaine protection contre la corrosion. Par rapport aux cermets, la céramique pure est intrinsèquement peu sensible à beaucoup d'environnements corrosifs et pose beaucoup moins de problèmes de toxicité.

1.3.2.2. Solutions envisageables

Les matériaux présentés jusqu'ici semblent être de bons candidats à la substitution du chrome dur. Cependant, en envisageant une substitution de ces dépôts électrolytiques, par refusion laser *in situ*, il peut être judicieux de s'intéresser à d'autres matériaux. Parmi ceux-ci, on peut citer l'alliage auto-fondant NiCrBSi.

1.3.2.2.1. NiCrBSi

L'excellente résistance à l'usure et à la corrosion aux températures élevées des alliages auto-fondants NiCrBSi, en plus de leur coût relativement bas, en font des candidats intéressants [I-147]. Le caractère auto-fondant de cet alliage est lié à la présence de silicium, mais surtout de bore qui permet de diminuer la température de fusion de l'alliage par formation d'un eutectique avec Ni pour 3,6% B en masse (Figure i-19). Ces alliages, pouvant être déposés par projection APS [I-121], HVOF [I-148] ou par rechargement laser [I-149], sont couramment utilisés dans diverses industries (chimique, pétrochimie...) pour recouvrir des pièces de grande taille : tiges de piston, valves, poinçons fonctionnant sous hautes températures, pales de ventilateur... [I-147, I-150]. Ils méritent une attention particulière car ils offrent une résistance à l'usure et à la corrosion semblables à celles des alliages base cobalt [I-151]. En revanche, la technologie utilisée pour réaliser le dépôt aura une forte influence sur ses propriétés mécaniques et tribologiques [I-150].

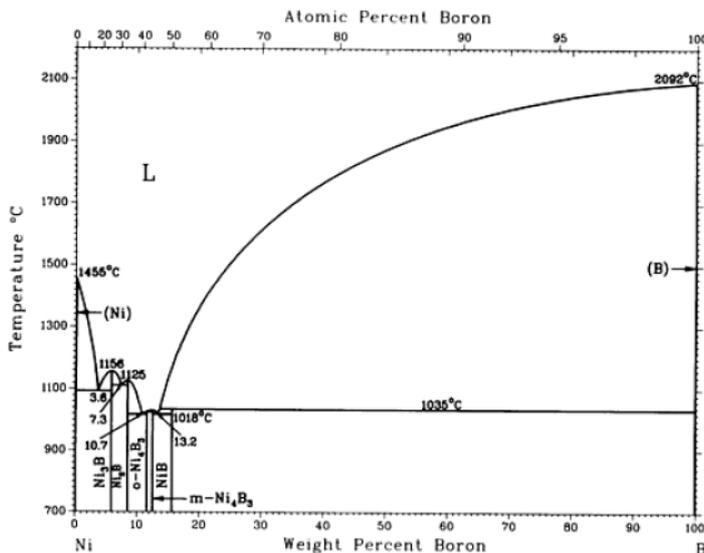


Figure i-19 - Diagramme de phase du système B-Ni [I-152].

Le chrome favorise la résistance à la corrosion et à l'oxydation aux températures élevées. La dureté élevée provient de phases dures, formées à partir de ce même élément mais aussi des borures, et des carbures favorisant la résistance à l'usure du revêtement. Le silicium est ajouté pour augmenter les propriétés auto-fondantes du dépôt, mais cet effet est négligeable pour de faibles

pourcentages massiques. Si et B sont également utilisés comme désoxydants grâce à la formation d'une fine couche de borosilicate $B_2O_xSiO_y$ à la surface du dépôt (réaction I-19), ralentissant l'oxydation des éléments d'alliage durant la déposition [I-153].



Il est possible de rajouter des particules céramiques dures, comme du carbure de tungstène à NiCrBSi pour améliorer la dureté et la résistance à l'usure abrasive des dépôts [I-154] car WC combine à la fois une grande dureté, une certaine plasticité et une bonne mouillabilité [I-147, I-150, I-155]. Cependant, l'influence de composants réfractaires sur la structure et les caractéristiques des dépôts n'est pas toujours suffisamment étudiée [I-156]. Dans le cas de la projection thermique de NiCrBSi cet ajout de WC n'est pas toujours bénéfique pour la résistance à l'usure, en raison d'une faible cohésion entre les particules de WC et la matrice métallique, qui permet leur arrachement lors d'essais tribologiques [I-155]. Par ailleurs, avec les points de fusion très différents de NiCrBSi et WC, un traitement laser est assez délicat à réaliser car le bain de fusion est très instable, pouvant conduire à une fissuration des dépôts [I-154].

Grâce à son caractère auto-fondant, l'alliage NiCrBSi semble donc tout à fait adapté dans une configuration de refusion laser. Même si les aciers inoxydables ne présentent pas une température de fusion aussi faible que cet alliage, leur résistance à la corrosion peut être un avantage certain pour remplacer le chrome dur électrolytique dans des applications particulières.

1.3.2.2.2. Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables présentent une très bonne résistance à la corrosion, ce qui leur procure une grande durée de vie dans une large diversité d'environnements et d'applications. En outre, les métaux qui entrent dans leurs compositions (Cr, Ni, Mo, Mn) sont relativement disponibles à grande échelle, en partie grâce au recyclage, ce qui peut également être intéressant économiquement. De plus, la biocompatibilité de certains de ces alliages leur permet d'être utilisés comme implant (prothèses), c'est-à-dire en contact direct avec le corps humain. La résistance à l'usure n'est pas très avantageuse dans le cas de sollicitations extrêmes [I-157], mais leur candidature peut être envisagée pour remplacer le chrome dur, en les déposant par rechargement laser ou projection thermique.

Les propriétés d'inoxidabilité des aciers inoxydables austénitiques sont fournies par les 17% massiques de chrome favorisant la formation d'une couche passive en surface combinant oxyde et hydroxyde de chrome à la surface de l'acier (d'épaisseur ~ 5 nm). La résistance à la corrosion atmosphérique est multipliée par cent par rapport aux aciers courants. Le caractère alphasène du chrome est compensé par l'ajout de nickel (12% en masse), fortement gammagène qui permet la stabilisation de l'austénite. Ces aciers alliés présentent une résistance élevée à la corrosion à chaud ou à froid dans de nombreux milieux et de nombreux travaux ont été menés sur l'oxydation des aciers inoxydables réalisés dans des conditions d'expérimentation très variées. A haute température l'acier se recouvre d'une succession de couches d'oxydes de type Fe_2O_3 , $FeCr_2O_4$ et Cr_2O_3 en allant de la surface vers le cœur. La présence de nickel est souvent associée à une amélioration de la résistance à l'oxydation par diminution de l'écaillage de la couche via son influence sur l'adhérence et les propriétés mécaniques de l'oxyde [I-158]. En tant qu'élément d'addition, le molybdène peut également avoir un effet bénéfique dans le cas où sa teneur massique reste inférieure à 5%. Sinon, la formation d'oxyde volatil MoO_3 est observée [I-159].

La littérature présente plusieurs solutions pour substituer des dépôts électrolytiques de chrome dur, qu'il s'agisse des approches procédés et/ou matériaux, bien que les traitements laser soient peu représentés. Il semble désormais nécessaire de se focaliser sur l'aspect environnemental, qui peut très certainement guider le choix d'une substitution.

1.3.3. Aspect environnemental : disponibilité de la ressource et toxicité des métaux

L'un des objectifs de cette étude étant de réduire l'appauvrissement des ressources naturelles, la disponibilité très variable des éléments chimiques dans la croûte terrestre est à prendre en compte pour estimer le caractère environnemental d'un matériau. La place des métaux y est relativement faible (Figure i-20).

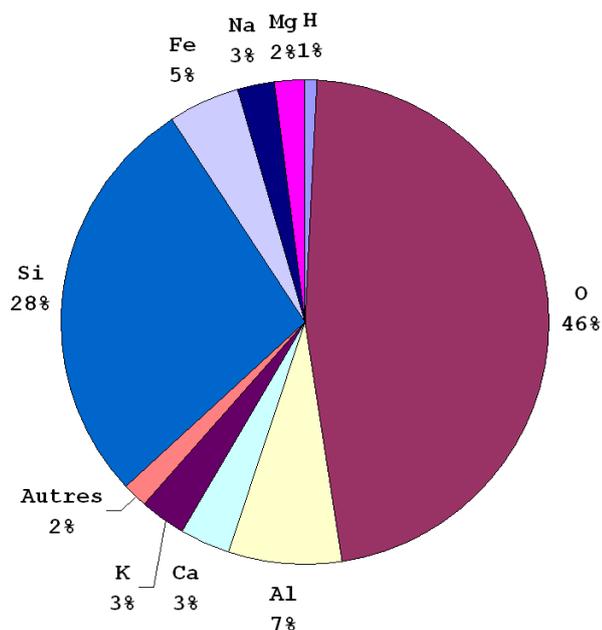


Figure i-20 - Abondance des éléments dans la croûte terrestre [I-160].

De même que la disparition progressive des énergies fossiles carbonées ne peut plus être ignorée, les réserves exploitables de métaux diminuent : une à quatre décennies d'utilisation garanties pour des métaux comme l'argent, l'étain, le cuivre, le plomb, le zinc et encore environ deux siècles de disponibilité pour des métaux traditionnels de l'industrie mécanique, tels que l'aluminium et le fer (Tableau i-7). La durée de vie de certaines ressources minières est donc inférieure à celle du pétrole. Face à ce constat, Halada a défini la notion d'éco-matériau à travers trois critères : meilleur profil environnemental, utilisation prolongée et estimation de l'impact environnemental de systèmes associant matériaux et procédés [I-161, I-162].

Tableau i-7 - Espérance de vie de certains métaux en 1998 [I-163].

Élément	Disponibilité (estimation en tonne)	Extraction (tonne/an)	Durée de vie de la ressource minière (an)
Al	$2,2 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^8$	200
Fe	$2,1 \times 10^{11}$	$9,2 \times 10^8$	228
Cu	$3,5 \times 10^8$	$9,0 \times 10^6$	36
Ti	$1,7 \times 10^8$	$6,4 \times 10^6$	27
Zn	$2,4 \times 10^8$	$6,4 \times 10^6$	37
Ni	$7,0 \times 10^7$	$9,0 \times 10^5$	78
Pétrole	???	?	> 50 ???

1.3.3.1. Freins et opportunités des matières recyclées

Présenté comme une contribution essentielle aux politiques de développement durable, le recyclage joue un rôle économique de premier plan. Sans le recyclage, il n'y aurait pas assez de matières premières pour subvenir aux besoins des sociétés industrialisées [I-164]. Il y a bien des années que les métaux ne sont plus extraits des minerais en France métropolitaine. Pour couvrir les besoins, il est possible d'en importer de pays producteurs plus ou moins lointains, mais le recyclage des métaux constitue en France et dans les pays dépourvus de ressources minières la première source d'approvisionnement en matières premières des secteurs de l'affinage et de la transformation des métaux. La consommation de fuel, d'eau ou d'énergie est alors nettement réduite par rapport aux process classiques de production, limitant les émissions de gaz à effet de serre. Les impacts environnementaux sont donc plus faibles que ceux qu'auraient occasionné l'enfouissement ou l'incinération de ces déchets, processus qui détruisent une matière qu'il faudra produire à nouveau [I-165].

Les constituants métalliques font l'objet d'un intense recyclage. Dans le cas des VHU, l'acier, l'aluminium et le cuivre des batteries représentent 75% du poids. L'industrie automobile réintègre 50% de l'aluminium de deuxième fusion et 30% de l'acier [I-166]. Dès la conception d'un nouveau véhicule, jusqu'à son industrialisation, les constructeurs doivent prendre conscience du futur recyclage. Il s'agit là d'un des principes de base de l'éco-conception. Le nombre croissant de véhicules en circulation rendrait impossible leur entassement indéfini en fin de vie dans les décharges. Le recyclage des métaux (à l'inverse des plastiques) ne pose quasiment pas de problèmes techniques [I-167, I-168]. Le plus difficile est encore l'extraction, le tri et la séparation des métaux à partir des déchets afin de pouvoir ensuite les réutiliser. L'acier est le matériau le plus recyclé : une fois récupéré, il est indéfiniment recyclable. Le recyclage est source d'économies pour les entreprises qui en font un axe stratégique de mieux en mieux exploité pour différentes raisons : certes critère économique, mais aussi demande des clients (B to B et B to C ⁵), communication environnementale... La réglementation n'arrive qu'en dernier dans ce domaine.

L'utilisation de matière première dite secondaire ⁶ est donc de plus en plus recherchée par les entreprises. Il est donc normal de voir des études menées pour mettre en évidence les propriétés de matériaux recyclés. Une étude a été menée sur un cermet WC-Co recyclé [I-169] dans laquelle les dépôts réalisés par détonation ont montré une résistance à l'abrasion inférieure à celle du même matériau non recyclé. En revanche, lorsque ce matériau recyclé est inséré dans une matrice NiCrBSi, la résistance à l'usure du composite est très grande et augmente avec le pourcentage massique de WC-Co recyclé présent dans la matrice. L'utilisation de matière recyclée n'est donc pas une utopie. Johnson *et al.* [I-170] ont évalué l'énergie utilisée pour produire un acier austénitique, sur tout son cycle de vie selon trois *scenari* : une réalisation « classique » ; en utilisant de la matière recyclée à 100% ; et en utilisant uniquement de la matière vierge. L'énergie exigée pour produire l'acier à partir de chutes d'acier est de 33% inférieure à l'énergie employée pour produire l'acier à partir de matière première vierge. Ce résultat, qui réduit ainsi élégamment l'impact sur l'environnement, incite au recyclage...

Un des freins à la recyclabilité des matériaux peut aussi provenir du manque de rentabilité d'une filière de recyclage : recycler nécessite souvent de la main d'œuvre et même si le procédé de recyclage existe il n'est pas toujours rentable si les quantités à traiter sont trop faibles ou trop

⁵ Business to Business et Business to Consumer.

⁶ D'après l'ADEME : « Matériaux issus du recyclage de déchets et pouvant être utilisés en substitution totale ou partielle de matière première vierge ».

irrégulières en quantité ou qualité... Une entreprise de recyclage doit aussi respecter le triptyque coût, délais, qualité... Le regroupement d'entreprises devrait permettre, par mutualisation, de proposer une grande masse de matériaux à recycler, la « matière première secondaire » devenant alors simplement matière première. Il faut rajouter, pour clore ce paragraphe, que le recyclage permettrait également aux pays recycleurs une moins grande dépendance par rapport aux pays producteurs.

1.3.3.2. Calcul de la recyclabilité des produits

Chaque entreprise parle de recyclabilité en fonction de ses propres critères. Comment dès lors mesurer la qualité d'un produit et ses performances environnementales si ces données sont fluctuantes d'une entreprise à l'autre ? La norme ISO 22628, dont le périmètre est assez flou, a tenté d'y répondre. Elle donne une méthode de calcul des taux de « recyclabilité » et de « valorisabilité » d'un nouveau véhicule routier, exprimée comme une fraction massique de ce véhicule routier. Elle est applicable par le constructeur au nouveau véhicule, qui peut être recyclé, réutilisé ou les deux (taux de « recyclabilité »), ou valorisé, réutilisé ou les deux (taux de « valorisabilité »), lors de sa mise sur le marché. Si la recyclabilité d'un produit se mesure par l'efficacité d'une filière type⁷ par rapport à la conception d'un produit, alors le taux de recyclabilité est équivalent au taux de pièces réutilisées additionné au taux de matériaux recyclés [I-171]. Pour calculer la recyclabilité d'un processus, trois indicateurs (massique, technique et économique) sont à observer, c'est-à-dire la perte de masse, la perte de qualité et la perte de valeur du processus.

1.3.3.3. Toxicité des métaux

La toxicité des métaux est relative car certains d'entre eux peuvent être essentiels à l'organisme à faibles doses... Les métaux diffèrent d'autres substances toxiques car ils ne sont ni créés, ni détruits par l'Homme. Néanmoins, l'utilisation humaine influence les effets néfastes sur la santé et l'environnement de deux manières importantes. Premièrement par l'exploitation des gisements et le transport des matières premières qui peut venir dégrader l'air, l'eau, le sol... de milieux vierges de pollution. Et en second lieu, en changeant la forme biochimique de l'élément [I-172, I-173]. Les métaux sont redistribués naturellement dans l'environnement par les cycles géologiques et biologiques (Figure i-21). L'eau de pluie dissout des roches et des minerais et transporte physiquement le matériau dans les fleuves, puis dans les océans. L'activité industrielle peut raccourcir considérablement le temps de séjour des métaux dans les minerais, pour former de nouveaux composés. Ces cycles de production peuvent dépasser le cycle anthropogène. Par suite, un métal peut se comporter différemment dans l'environnement selon le pH de l'eau, le potentiel redox des sédiments et/ou du sol ou encore des contre ions disponibles (phosphates, sulfates, carbonates...). L'évaluation du danger d'un métal ou d'un alliage est donc délicate.

⁷ Le terme filière type est adopté, car certains appareils peuvent avoir une utilité semblable. Par exemple, au regard de la directive D3E, une cafetière et un grille-pain sont équivalents au niveau de l'électronique.

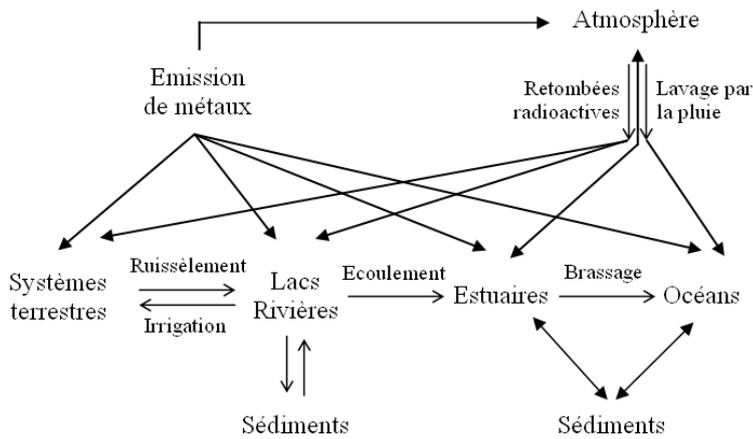


Figure i-21 - Itinéraires pour le transport des éléments métalliques dans l'environnement [I-172].

Il existe peu de principes généraux disponibles permettant la compréhension de la pathophysiologie de la toxicité des métaux. La plupart d'entre eux affectent des systèmes organiques multiples visant des processus biochimiques spécifiques (enzymes), ou encore des membranes ou des cellules. L'effet toxique du métal implique habituellement une interaction entre ion métallique et cible toxicologique, qui peut se produire pour de multiples raisons.

1.3.4. Aspect économique de la substitution

Le remplacement du chrome dur nécessite de prendre en considération les exigences techniques et les contraintes environnementales. Cependant, l'aspect économique ne doit pas être négligé et, de ce point de vue, la projection thermique impose des coûts significatifs, liés aux matériaux, aux gaz, aux installations... La plus grande barrière à la substitution du chrome dur par la projection thermique se situe à ce stade : à moins que les législations sanitaires et environnementales ne deviennent de plus en plus strictes, rendant le coût de l'électrodéposition de chrome dur exorbitant ou que son interdiction complète ne soit officiellement prononcée, le procédé électrolytique a encore de beaux jours devant lui. Les matériaux alternatifs ne peuvent pas être trop chers et leur approvisionnement doit être suffisant pour assurer une production en série rentable.

La projection HVOF a déjà remplacé l'électrodéposition de chrome dur dans l'industrie aéronautique et aérospatiale, là où les performances techniques des dépôts sont primordiales par rapport au coût des pièces. La supériorité technique des dépôts obtenus par projection thermique par rapport au chrome dur est un atout et cette substitution aurait de toute façon vu le jour ; et cela sans considération environnementale. C'est ce qui explique l'évolution du chiffre d'affaire de la projection thermique par rapport à celui du chromage (Tableau i-8). Mais pour d'autres applications dans l'industrie mécanique, les avantages des dépôts projetés sont moins évidents par rapport au chrome dur : chaque application requiert alors une étude spécifique, pour déterminer la meilleure solution de substitution du dépôt (en considérant le système matériau et procédé) et surtout pour en évaluer l'intérêt économique.

Tableau i-8 - Comparaison du chiffre d'affaire de différentes techniques de traitement de surface [I-47].

Procédé	1990 (M€)	2000 (M€)	2010 (M€)
Projection thermique	300	400	500
PVD	100	180	250
Electrodéposition de chrome dur	400	400	400

Le principal reproche adressé aux méthodes de substitutions par voie sèche concerne leurs coûts importants par rapport au chrome dur. Le coût d'une station de projection HVOF est estimé à

environ 1,5 M€ contre 0,5 M€ pour une station de chrome dur [I-12, I-17]. Cependant, pour se mettre à jour avec les normes environnementales, les stations de chrome dur doivent s'équiper de stations d'épurations et de traitements des eaux usées... Le coût peut ainsi s'élever à 1,2 M€. Les coûts s'équilibrent, mais il reste les coûts de production, et la fluctuation autour du prix des matières premières (gaz, poudres métalliques...) ne favorise pas la projection thermique. Cependant, le tableau i-9 nuance cette idée et le coût total de la production de certaines pièces n'est pas excessif par rapport au chrome dur, bien au contraire.

Tableau i-9 - Comparaison du coût de fabrication d'un dépôt épais ($e = 250 \mu\text{m}$) réalisé par projection thermique et par chromage dur dans le cas d'une pièce mécanique ($\varnothing = 50 \text{ mm}$, $l = 500 \text{ mm}$) [I-47].

Matériaux	WC-10Co-7Cr	NiCrBSi	Chrome dur (Pré-traitement, produits chimiques, main d'œuvre, déposition, traitement des déchets)
Coût des matières premières (poudres) (€)	30	7	
Coût énergétique (gaz...) (€)	7	7	
Coût de la main d'œuvre pour la préparation de surface, la réalisation du dépôt et manipulations de la pièce (20 min.) (€)	13	13	
Coût total (€)	50	27	270

Mais cette comparaison des prix de ces deux types de technologie reste assez inefficace pour le moment. Elle ne va pas convaincre un chromeur de la nécessité de changer de métier mais plutôt de se plier aux normes et règlements environnementaux actuellement en vigueur. De plus, l'investissement qu'une entreprise est prête à mettre pour faire de la projection thermique ou du rechargement laser plutôt que du dépôt électrolytique, correspond aussi à l'image qu'elle veut se donner.

Enfin, d'un point de vue environnemental, l'analyse du cycle de vie du dépôt devrait tout d'abord être prise en considération pour l'établissement d'une comparaison objective entre l'électrodéposition de chrome dur et la projection thermique.

1.4. L'éco-conception, un outil au cœur de la politique de développement durable

De nos jours, le climat est affecté par diverses pollutions d'origines anthropiques et les ressources sont *dangereusement* exploitées conduisant certaines espèces à la disparition... Depuis la fin du XX^e siècle, de profondes mutations sont donc espérées pour sauvegarder la santé et l'environnement. Le produit 100% écologique n'existera jamais, car tout produit présente nécessairement un impact sur l'environnement (besoin en matériaux, consommation d'énergie, génération de déchets...), cependant, il est possible de chercher à limiter ces impacts grâce à une démarche en amont.

1.4.1. Eco-conception et développement durable

Dès 1972, le club de Rome, éditeur du rapport Meadows [I-2] a démontré que la réalité industrielle et la réalité environnementale se doivent de fonctionner en étroite synergie, sans quoi la pollution et la raréfaction des matières premières pourraient entraîner à court terme un déclin de la civilisation (Figure i-22).

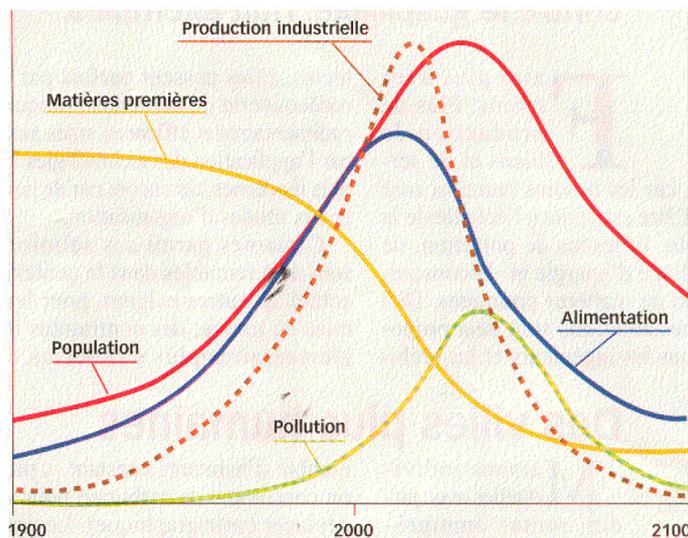


Figure i-22 - Evolution des principales variables étudiées entre 1900 et 2100 avec des ressources naturelles équivalentes aux ressources connues en 1970 (de 1900 à 1970 le modèle reproduit l'évolution des variables en question réellement constatée) [I-2].

Cette figure fit grand bruit par sa conclusion, prédisant un avenir contrasté pour la planète dans un délai assez court, la seule possibilité de l'éviter étant de limiter les productions industrielles à un niveau compatible avec leurs capacités. Il s'agit d'une remise en cause de la croissance économique, qui depuis les révolutions industrielles, va de paire avec l'augmentation de la production industrielle.

Le développement durable est apparu à la fin des années 80, introduit dans le rapport Brundtland [I-174] s'interrogeant sur la « capacité de l'environnement à répondre aux besoins actuels et à venir » et en l'articulant autour de trois grands concepts (écologie, société et économie) ⁸.

En 1992, au Sommet de la Terre au Brésil, l'Agenda 21, programme permettant de mettre en œuvre ce développement durable pour le 21^{ème} siècle a été adopté. Pour cela, il est nécessaire de développer des outils, qui pourront être utilisés par les entreprises, pour parler désormais d'écologie industrielle [I-175]. Des travaux de recherche ont été menés pour identifier des solutions opérationnelles pour que cet objectif de développement durable puisse être atteint. Le système industriel devait être repensé pour ne plus suivre le modèle de l'extraction du minerai jusqu'au produit fini qui échoue dans une décharge ou dans un incinérateur, car pour chaque cargaison de produit à valeur durable, ce sont 32 cargaisons de déchets qui sont produites [I-176].

Pour y répondre concrètement l'éco-conception est apparue en 1997 avec la première version de la norme ISO 14040 concernant l'analyse de cycle de vie. L'éco-conception est la prise en compte de la protection de l'environnement dans la conception de produits et de services. Elle permet de mettre sur le marché des produits plus respectueux de l'environnement tout au long de leur cycle de vie, c'est-à-dire depuis l'extraction des matières premières jusqu'aux déchets issus de

⁸ « Le développement durable est un mode de développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs. Deux concepts sont inhérents à cette notion : le concept de « besoins », et plus particulièrement des besoins essentiels des plus démunis, à qui il convient d'accorder la plus grande priorité, et l'idée des limitations que l'état de nos techniques et de notre organisation sociale impose sur la capacité de l'environnement à répondre aux besoins actuels et à venir » [I-174].

leur fabrication, de leur utilisation et de leur abandon [I-177]. Cette démarche a pour objectif principal de réduire les impacts environnementaux des produits sans remettre en cause leur qualité ou leurs coûts. De plus, dans un contexte concurrentiel important, elle permet de doper la créativité et offre la possibilité de réduire les coûts de conception et d'approvisionnement en matières premières. L'éco-conception est un moyen pour les entreprises de s'aligner sur les réglementations environnementales souvent contraignantes mais permet surtout aussi de les anticiper.

En 2002, après le sommet mondial du développement durable, l'ONU [I-103] souligne, que « *la conception environnementale des produits, tant dans leur fabrication que dans leur mode de consommation, doit être un des axes prioritaires pour la protection de l'environnement* ». L'éco-conception présente un bon compromis pour associer priorités économiques et défis environnementaux. C'est un outil efficace et adapté aux entreprises dans leur évolution vers un développement durable [I-178]. Cela leur permet de se différencier de la concurrence, et d'innover, en stimulant la créativité, grâce au thème de l'environnement [I-179]. Par exemple, en 2007, sept entreprises ⁹ se sont rassemblées au sein du cluster CREER pour mutualiser leurs recherches dans les domaines de l'éco-conception et du recyclage. Ce cluster n'est plus limité à ces sept entreprises [I-180].

1.4.2. Nécessité d'une démarche d'éco-conception dans le domaine de la mécanique

L'industrie mécanique contribue à cette consommation environnementale en livrant massivement sur le marché des produits impactant l'environnement, lors de leur production ou de leur utilisation. Si l'éco-conception est mise désormais en œuvre principalement dans les grands groupes industriels, elle reste encore souvent ignorée des PME spécialisées en traitements de surface, dont le rôle consiste à fabriquer des pièces ou des composants s'intégrant ensuite dans d'autres produits [I-181, I-182]. Or, l'éco-conception suppose une réflexion globale sur un produit fini. Pour y remédier, la Communauté Européenne a commencé à édicter de nouvelles réglementations environnementales obligeant l'ensemble d'un secteur industriel à réagir. A ce titre, les directives VHU [I-11], RoHS [I-183] et D3E [I-113] poussent les secteurs industriels de l'automobile et des équipements électriques et électroniques à adopter une démarche d'éco-conception, en incluant les PME de la sous-traitance [I-184].

1.4.2.1. Principes de l'éco-conception

L'éco-conception repose sur la prise en compte du cycle de vie. Chaque produit est conçu, utilisé et jeté, avec des impacts pour chacune de ces étapes. En réalisant une analyse du cycle de vie (ACV), il est possible de lister et de quantifier ces impacts « *du berceau à la tombe* » [I-181] pour mettre en relief les phases les plus nuisibles pour l'environnement et travailler afin de les améliorer. L'analyse en amont de toutes les étapes est indispensable avant de mettre en place une ACV afin de ne pas transférer les impacts d'une phase du cycle de vie à l'autre [I-185]. Une approche du cycle de vie donne une vision globale permettant d'éviter les transferts de pollution. Cette démarche est multi-étapes mais aussi multi-acteurs car elle fait appel à différents intervenants lors du cycle de vie et multi critères car divers aspects environnementaux sont pris en compte (pollution de l'air, de l'eau, des sols, toxicité, utilisation des ressources naturelles...).

L'idéal dans une démarche d'éco-conception dont l'objectif est la re-conception d'un produit ou d'un traitement existant, est de se dégager dans un premier temps de toute contrainte de coût, de délai et de qualité pour faciliter l'activité de créativité [I-186]. Une telle démarche peut

⁹ Steelcase, Renault, Areva, Plastic Omnium, Veolia Environnement, SEB et le CETIM.

permettre de réduire certains impacts environnementaux (consommation d'énergie) à plusieurs étapes du cycle de vie du produit ou du traitement. Au niveau du produit lui-même, des composants et des matériaux peuvent être remplacés, l'agencement des composants modifié, pour accroître l'emploi de matériaux non toxiques, faciliter le désassemblage, la réutilisation de certaines pièces ou le recyclage des matériaux.

En diminuant la consommation de matières premières ou d'énergie, en utilisant des matières recyclées ou facilement recyclables, en réduisant les impacts en phase d'utilisation, en optimisant la durée de vie ou la valorisation en fin de vie, la démarche d'éco-conception peut avoir un impact économique conséquent pour une entreprise. De plus, elle ne se destine pas exclusivement à des produits ayant un fort impact sur l'environnement : tout produit peut être éco-conçu pour améliorer son profil environnemental et diminuer ses coûts de production. En plus des économies de matières premières et d'énergie, les résultats d'une démarche d'éco-conception peuvent avoir plusieurs formes : maîtrise des risques environnementaux et juridiques, valorisation de l'image du produit et de l'entreprise, repositionnement par rapport à la concurrence...

1.4.2.2. L'économie de la fonctionnalité

L'économie de fonctionnalité consiste à vendre un service à la place d'un objet. Elle peut donc radicalement modifier la logique de production des acteurs industriels. Les améliorations environnementales envisagées doivent être réalisées tout en conservant la qualité et les fonctionnalités des produits ou procédés considérés. Pour tenter d'adapter ces fonctionnalités, le concept de dématérialisation, qui consiste à réduire les intrants en termes de consommation d'énergie et de matériaux, peut être utilisé pour envisager des innovations en termes de consommation : louer une voiture au lieu de la posséder ne choque personne. Par exemple, la société Turboméca[®] ¹⁰ a développé un système de vente d'heure de vol pour ses moteurs d'hélicoptère. L'intérêt de cette démarche consiste à considérer les frais de révision du moteur (dont le prix est conséquent) dans le tarif de location de l'appareil. Cette offre intégrée satisfait le client car son investissement sur la durée est allégé. Cet exemple démontre qu'une économie de fonctionnalité est tout à fait possible industriellement [I-187].

Le point de blocage de la dématérialisation est le sentiment de propriété, surtout dans une société toujours plus consommatrice, dans laquelle détenir un objet souligne une confiance sociale et un avantage par rapport à d'autres. Le fait de réfléchir au besoin de la population en termes de fonctionnalité représente une marge d'innovation énorme. C'est donc deux besoins qui s'opposent avec d'une part le sentiment de propriété du consommateur et de l'autre l'économie de fonctionnalité. Lorsque la conception porte sur un service rendu par un objet, l'intérêt devient alors d'augmenter la durée de vie de cet objet et sa modularité de manière à diminuer les coûts de production du service qui est vendu à la place de l'objet. Cette augmentation de la durée de vie implique que pour un même niveau de service rendu, la quantité de ressources naturelles utilisées et de rejets dans la biosphère soient inférieurs [I-188].

1.4.2.3. Comment valoriser une démarche d'éco-conception ?

Pour valoriser une démarche d'éco-conception, il est nécessaire de trouver un compromis entre la complexité des nombreux résultats obtenus et la clarté de la communication. Les entreprises ont la possibilité de certifier un produit éco-conçu en utilisant l'ACV qui sert de preuve rigoureuse

¹⁰ Turbomeca[®], groupe Safran, société spécialisée dans la conception, la production, la vente et le soutien de turbines à gaz de petite et moyenne puissance pour hélicoptères. Motoriste leader sur le marché international.

puisque validée par un organisme tierce (ADEME, CCI...) selon une norme AFNOR. Elles peuvent aussi utiliser les éco-labels, marques officielles de reconnaissance de la qualité écologique d'un produit avec une double garantie : la qualité d'usage du produit et la limitation de ses impacts sur l'environnement.

Trois types d'éco-labels européens ont vu le jour permettant de communiquer sur la qualité écologique d'un procédé grâce à des déclarations environnementales normalisées [I-189, I-190, I-191, I-192]. L'éco-label de type I fait l'objet d'une certification et la conformité aux exigences spécifiées est évaluée par un organisme indépendant, suivant 47 référentiels, certains sont basés sur des ACV, tandis que l'éco-label de type II représente les auto-déclarations (non certifiées) fondées sous la seule responsabilité de l'entreprise. Parmi ces éco-labels, seul l'éco-profil (éco-label de type III) présente une approche sélective de la communication environnementale, en d'autres termes, il résulte de la publication ponctuelle de résultats d'une ACV et peut parfaitement s'appliquer à un procédé de traitement de surface. L'éco-label français NF Environnement s'appuie lui aussi sur l'analyse de cycle de vie [I-193].

Même si elle exige du temps et un budget conséquent l'ACV reste l'outil le plus complet permettant d'affirmer la qualité environnementale d'un produit ou d'un procédé.

1.4.3. L'Analyse du Cycle de Vie (ACV)

L'ACV est l'outil d'excellence de l'évaluation et de la quantification des impacts environnementaux des produits. Normalisée au niveau international [I-194, I-195], elle consiste en « *une compilation et une évaluation des entrants et des sortants ainsi que des impacts potentiels environnementaux d'un système de produits au cours de son cycle de vie* » du « berceau jusqu'à la tombe », à l'aide d'une dizaine de critères (Figure i-23).

Les étapes du cycle de vie d'un produit sont les suivantes : l'acquisition des matières premières et des sources d'énergie, le transport et la distribution (qui intervient entre chaque phase), les stades de production, l'utilisation du produit (en tenant compte des réparations) et la gestion de la fin de vie (recyclage, valorisation, enfouissage...), avec des durées très variables les unes par rapport aux autres.

L'analyse commence par un bilan complet des consommations de ressources naturelles et d'énergie ainsi que des émissions dans l'environnement (air, eau, sols, déchets) de l'ensemble du procédé étudié. Ensuite, il est nécessaire d'agrèger les flux de matières et d'énergie prélevées et rejetées dans l'environnement pour chacune des étapes grâce à un éco-indicateur. Enfin, une évaluation des indicateurs d'impacts sur l'environnement est réalisée. L'ACV permet donc de faire un choix entre des produits ou des processus différents, en détaillant précisément leurs impacts environnementaux suivant les critères les plus pertinents : cet outil permet d'évaluer la charge environnementale totale du produit. La consommation des ressources et la production de pollution sont prises en compte à chaque étape du cycle de vie.

La boucle de la figure i-23 montre par ailleurs que s'il y a recyclage, l'enchaînement forme une boucle complète, justifiant le terme « cycle de vie ». Suivant la nature de la dernière étape « Valorisation, Recyclage, Gestion des déchets », le cycle de vie du « berceau à la tombe » peut se définir comme un cycle du « berceau au berceau » [I-196]. C'est ce dernier terme qui est le plus favorable à l'environnement, car le stockage des déchets ultimes (déchets ayant atteint un stade de transformation ne permettant plus aucun retraitement) est particulièrement préjudiciable pour

l'environnement à cause de phénomènes comme la lixiviation¹¹ des métaux et des substances chimiques ou l'évaporation de ces dernières risquant d'apparaître au cours du temps.

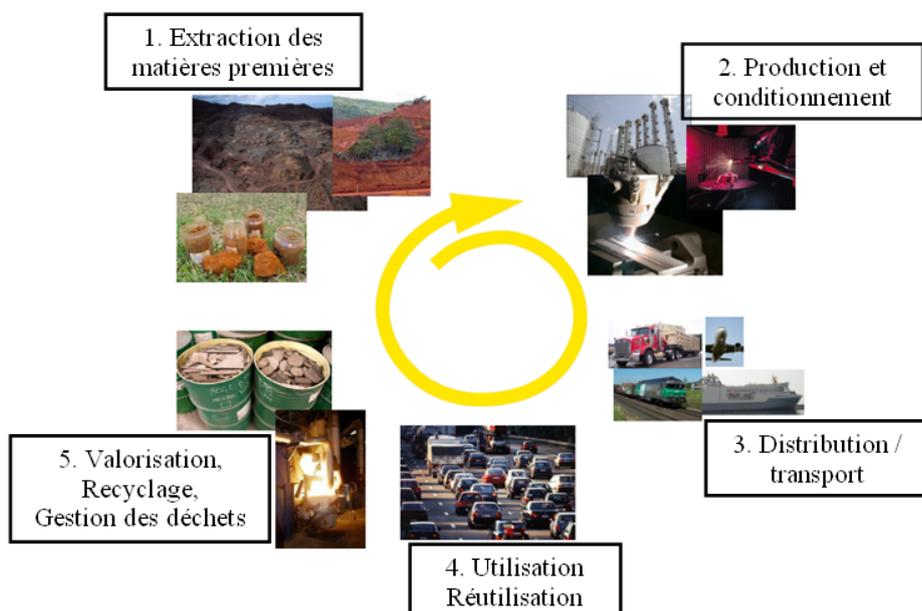


Figure i-23 - Exemple du cycle de vie d'un traitement de surface développé et utilisé pour l'industrie automobile.

Par exemple, une ACV peut mettre en évidence des améliorations environnementales liées à un changement de procédé de fabrication, en raison d'un changement de matériaux [I-197]. En plus d'évaluer les effets quantifiables sur l'environnement d'un service ou d'un produit, l'ACV permet d'identifier les éventuels déplacements de pollution d'un milieu naturel vers un autre ou d'une autre étape du cycle de vie vers une autre et de comparer le bilan environnemental de différentes situations sur la base d'un même service rendu, comme un traitement de surface déposé pour une application particulière [I-198].

L'ACV est une méthode scientifique structurante [I-199] car elle propose un nouvel angle de vue sur le procédé ou le produit et met en évidence les flux d'énergie et de matières consommés et rejetés (x kWh de gaz et y tonne d'acier consommés par produit...). Cette connaissance est basée sur l'analyse des flux de matières et d'énergie utilisés et rejetés pour la conception. Elle permet donc de réagir efficacement à des modifications législatives (interdiction des substances contenant un composé chimique particulier) ou d'anticiper les effets de tensions sur le marché des matières premières : hausse du prix des matières plastiques d'origine pétrochimique, augmentation du prix des métaux...

1.4.3.1. Le cadre normatif

Pour être homogènes et reproductibles, les ACV sont normées. La série de norme ISO 14040, *Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre*, sert de cadre pour chaque étape (Figure i-24). Depuis 2006, la norme ISO 14044, *Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Exigences et lignes directrices*, avec la norme ISO 14040, annule et remplace les normes ISO 14040 (1997), ISO 14041 (1999), ISO 14042 (2000) et ISO 14043 (2000). Cette série de normes permet de réaliser des ACV rigoureuses et reproductibles, deux critères

¹¹ Opération qui consiste à épuiser une substance de ses principes solubles en la faisant passer à travers un liquide susceptible de les dissoudre.

essentiels. Il est obligatoire de déclarer la procédure utilisée et d'être en mesure de mettre à disposition du public un rapport complet sur les résultats d'une étude réalisée. Ces textes fixent les grandes lignes protocolaires à suivre. Le champ de l'étude et l'objectif doivent y figurer avec le plus de précisions possibles. En effet, ce sont ces limites imposées à l'étude qui permettront de restreindre les recherches aux éléments pertinents seulement car il est facile de se perdre dans la masse importante de données. L'ACV est donc basée sur les quatre étapes suivantes, distinctes, indépendantes et normées car tout au long de l'étude des retours sont nécessaires pour rendre l'ACV itérative.

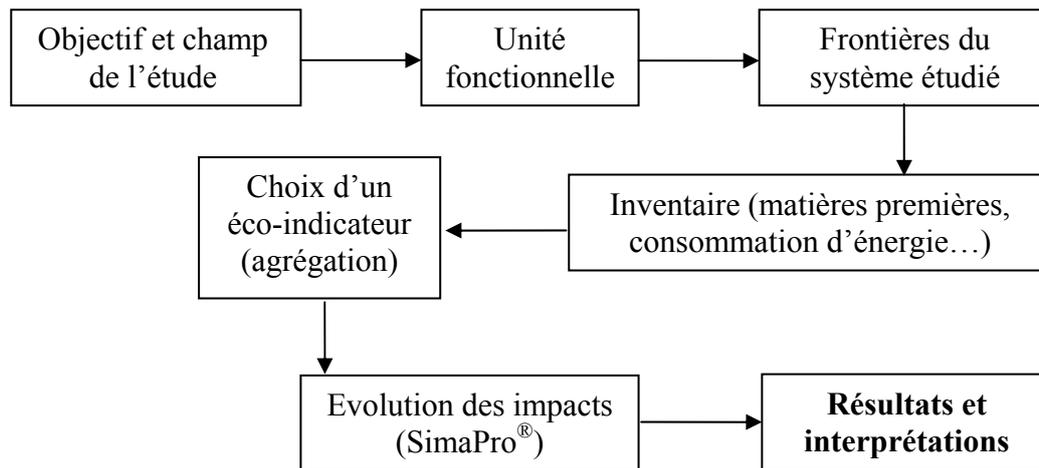


Figure i-24 - Déroulement d'une ACV, défini par les normes ISO 14040 et 14044 [I-194, I-195].

1.4.3.2. Les éco-indicateurs

Afin de modéliser les impacts d'un procédé, il est nécessaire d'avoir recours à un éco-indicateur [I-200]. Les méthodes classiques d'évaluation d'incidences environnementales limitent la modélisation quantitative aux étapes préliminaires dans la chaîne de cause à effet pour limiter les incertitudes des résultats cherchant à modéliser des mécanismes communs, comme le changement climatique. Il est donc préférable d'adopter des méthodes de dommage, comme Eco-Indicator 99 [I-201] ou la méthodologie IMPACT 2002+ [I-202], qui modélisent la chaîne de cause à effet jusqu'au point final avec des incertitudes plus élevées. Il est ainsi possible de modéliser les impacts sur la santé humaine, les consommations de ressources et la qualité des éco-systèmes. Parmi ces deux éco-indicateurs, Eco-incator 99 semble plus adapté pour modéliser la toxicité de métaux [I-198].

1.4.3.3. L'unité fonctionnelle

Le champ de l'étude d'une ACV impose une description rigoureuse des fonctions du système à étudier. Ainsi, l'unité fonctionnelle fournit une référence pour laquelle chaque flux du système est normalisé [I-195]. Cette opération garantit une base de comparaison entre les flux du système. Cependant la pertinence de l'unité fonctionnelle dépend de sa représentativité vis-à-vis des fonctions d'intérêt, de la précision de sa définition et de sa mesurabilité. Il a été mis en évidence que la précision de l'unité fonctionnelle est essentielle pour aboutir à une comparaison environnementale pertinente [I-203]. Dans cette thèse, la définition précise d'une surface revêtue, peut être pertinente et peut servir d'unité fonctionnelle.

1.4.3.4. Les limites de l'ACV

L'ACV est une méthodologie complète qui présente cependant quelques limites. Tout d'abord, l'auteur peut avoir une influence directe sur le résultat selon les objectifs initiaux et la portée de l'étude, mais aussi par les choix effectués lors de la réalisation. Mais cette attitude subjective peut facilement être limitée par la méthodologie elle-même car les choix doivent être justifiés.

Une autre limite de la méthode est d'accorder beaucoup d'importance au poids de matière utilisée. Ainsi, dans le cas des traitements de surface, il est facile de faire de dangereuses approximations. Le poids de revêtements très minces (quelques microns) peut pousser à les considérer comme négligeables et par exemple, à modéliser un acier zingué bichromaté par un acier zingué (galvanisé), ce qui est regrettable vu la toxicité du Cr(VI) ! Il faut donc être bien informé de la toxicité des éléments ou des substances chimiques employés. Par ailleurs, l'appellation commerciale de certains matériaux (polymères) empêche parfois d'en découvrir la vraie nature...

De plus, dans la réalisation d'une ACV complète, il est difficile de collecter un nombre conséquent (parfois titanesque) d'informations mais aussi d'accéder à certains renseignements dont l'accès est limité (transports, consommations énergétiques des fournisseurs, compositions chimiques des produits confidentielles...). Il est quasiment impossible d'obtenir l'intégralité des flux utilisés pour la conception d'un produit, il faut se contenter de données parfois limitées et faire appel à des données génériques, manquant donc de précision. Les impacts étant différents d'une région à une autre, le problème de la géographie se pose également. Par conséquent, une ACV est rarement transférable. S'agissant d'un processus long et fastidieux, le transfert nécessiterait de multiplier les analyses ce qui est rarement fait. Par ailleurs, plusieurs choix méthodologiques demeurent assez subjectifs comme les choix des méthodes de caractérisations des impacts et de la pondération choisie. D'autre part, une ACV ne prend pas en compte directement certains effets qui peuvent sembler importants comme la nuisance sonore, les odeurs, l'aspect économique.

Une autre limite est liée aux indicateurs : l'ACV présente des impacts potentiels évalués à partir d'évaluations antérieures stockées dans une base de données. C'est-à-dire que les résultats chiffrés d'une évaluation présenteront une incertitude plus ou moins grande, difficilement quantifiable. Ce problème est contourné dans cette étude car des comparaisons entre différents procédés sont présentées : c'est-à-dire que même si une incertitude entoure les résultats, elle est du même ordre de grandeur pour chaque processus et ne nuit pas à l'interprétation des résultats. Les Meilleures techniques Disponibles (MTD), qui ont été évoquées dans la partie 1.2.5. intègrent les aspects environnementaux, mais aussi économiques, qualités et sécurités. Or, l'ACV n'est qu'un outil partiel : il faudrait un logiciel qui puisse regrouper toutes ces données pour pouvoir évaluer une MTD.

D'autre part, la mondialisation complique les investigations. En effet, les entreprises ne maîtrisent souvent que la dernière étape de fabrication de leurs produits même si elles exigent une certaine traçabilité pour les pièces qui les constituent. L'étape d'assemblage est réalisée ailleurs, mais surtout pour effectuer cette étape, il faut collecter différents constituants du produit auprès d'un sous-traitant, qui a dû les concevoir et les produire en utilisant aussi des produits chimiques dont il ignore peut-être l'origine... Au final, la boucle est très longue et elle peut suivre des directions très variées, donc les informations nécessaires à la réalisation d'une ACV, ne sont pas toujours évidentes à récupérer. Mais à partir du moment où l'interprétation d'ACV tient compte des limites, des hypothèses et du champ d'étude défini, la position de l'auteur est décisive, même si

l'ACV comprend des résultats de modélisation. Enfin, pour être plus pragmatique, une ACV à un coût : en moyenne 30000 € et demande au moins un an d'investissement [I-204].

1.4.3.5. Autres méthodes d'évaluation environnementale

D'autres évaluations environnementales quantitatives moins exhaustives que l'ACV peuvent être utilisées comme la méthode MIPS (*Material Input Per Service Unit*) [I-205, I-206] qui considère également les impacts sur la globalité du cycle de vie d'un produit, de l'extraction des matières premières, jusqu'à sa fin de vie. Cependant, la méthode MIPS ne prend en compte que les consommations de matière premières et d'énergie entrantes : les « *inputs* ». L'ACV, prenant en compte avec la même échelle de valeur les flux sortants, les « *outputs* » (déchets solides, effluents gazeux...) est donc bien plus complète pour modéliser des impacts environnementaux de procédé comme les traitements de surface.

Des méthodes focalisées sur un type précis d'impacts existent aussi comme le Bilan Carbone développé par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) où les émissions de gaz à effet de serre sont exprimées en kg équivalent carbone. Autre méthode orientée plutôt vers la pédagogie, « L'empreinte écologique », par exemple, a été conçue pour mettre en évidence la surconsommation de ressources naturelles renouvelables au niveau d'un territoire. Elle utilise pour cela des données statistiques et exprime des résultats en « surface cultivée », « surface de pâturage », « surface de pêche » nécessaires pour répondre aux besoins d'un territoire. Conçue pour être pédagogique et pour un type précis de sujets d'étude (l'économie d'un territoire), elle peut difficilement être utilisée aujourd'hui pour l'évaluation environnementale de produits ou de procédés, notamment car les indicateurs utilisés ne sont pas adaptés. Enfin, l'ESQCV (Evaluation Simplifiée et Qualitative du Cycle de Vie) est une méthode qualitative d'évaluation des impacts sous forme d'un questionnaire.

Dans les pays du nord de l'Europe - où l'éco-conception est depuis longtemps une réalité technique et économique - c'est le principe MECO ¹² [I-207] qui est recommandé (comme complément d'une ACV traditionnelle), afin d'organiser au mieux le recyclage des matériaux. Pour cela, il faut jouer sur M, E, C et/ou O, en réduisant la consommation d'énergie, de matériaux, en utilisant d'autres matériaux possédant une meilleure recyclabilité, en facilitant les installations... Concrètement, il est intéressant de chercher à réduire le produit pour consommer moins de matériaux. Evidemment, de nombreuses entreprises sont demandeuses, tant la valorisation en termes d'image et les économies (matériaux, énergie) réalisées sont importantes. Par exemple, si l'impact le plus fort est la fabrication du produit, il faut travailler sur le poids du produit et le choix des matériaux utilisés. Cependant, réduire la taille de certains produits, pour consommer moins de matière première n'est pas toujours une alternative fiable. Dans une voiture (en autre) de nombreux composants électroniques sont utilisés. Or, la production de telles pièces produit, en moyenne, trente fois leurs poids en déchets : la fabrication d'une puce électronique de deux grammes nécessite environ six cent trente fois son poids en énergie fossile et en produits chimiques [I-208]. Par ailleurs, plus la taille de ces composants est réduite et plus leur impact sur l'environnement est alourdi. Les éléments chimiques utilisés étant de plus en plus purs, l'énergie et les traitements chimiques nécessaires sont croissants [I-208]. Au final, la phase de fabrication (plus émettrice en CO₂) est plus consommatrice d'énergie que la phase d'utilisation du produit.

¹² MECO : « all impacts relate to Materials, Energy, Chemicals and/or Other sources ». Chaque impact est relié aux matériaux, à la consommation d'énergie, aux produits chimiques et/ou à d'autres sources.

Le plus souvent, l'outil est quantitatif plutôt que qualitatif : un système de modélisation est utilisé pour quantifier les impacts environnementaux. Par exemple, le logiciel Simapro[®] va traduire en valeurs numériques les catégories d'impacts pour permettre de comparer différents traitements entre eux. Il est utilisé pour permettre une expertise scientifique, mais que l'étude soit qualitative ou quantitative, la conclusion quant au traitement le plus « propre » reste à l'appréciation de l'auteur. En effet, la décomposition du système en procédés élémentaires, l'inventaire des flux, leur traduction en impacts grâce aux bases de données ACV sont fastidieux. L'utilisation d'outils informatiques est donc indispensable (Tableau i-10).

Tableau i-10 - Présentation des logiciels les plus utilisés pour des ACV.

Logiciel	Société	Liens
Simapro	Pré Consultants	www.pre.nl
Gabi	Pe International	www.gabi-software.com
Umberto	IFU Hamburg	www.umberto.de
LCAit	CIT Ekologik	www.lcait.com
EIME	CODDE	www.codde.fr
TEAM	Ecobalance, Inc.	

1.4.4. L'éco-conception des traitements de surface

Dans la mesure où les industriels veulent démontrer les performances environnementales d'un de leurs produits, ils sont vite convaincus de l'intérêt de la réalisation d'une ACV, dont la finalité sera de les aider dans l'optimisation de ce produit dans telle ou telle étape de son cycle de vie. Mais l'intérêt industriel est moins net lorsqu'il s'agit d'un processus comme un traitement de surface, surtout parce que l'analyse est complexe en raison du nombre de paramètres qui peuvent influencer le résultat final. Cependant quelques auteurs s'intéressent à ce sujet d'actualité. Les avantages environnementaux de la projection thermique par rapport aux dépôts de chrome dur ont pu être mis en évidence par la réalisation d'une analyse du cycle de vie (ACV) des dépôts [I-209]. L'impact global des deux technologies, lié aussi bien aux technologies qu'aux matériaux, a été comparé tant sur le plan de la consommation des ressources, de la santé, que sur la dégradation des écosystèmes. Il est beaucoup plus réduit pour la projection thermique, en particulier grâce aux plus faibles impacts sur la santé et aux incidences modérées sur l'environnement grâce aux rendements de projection.

La pertinence de l'analyse dépend fortement de la qualité de l'analyse de l'inventaire des entrants et sortants du système considéré (consommations énergétiques, matériaux utilisés, émissions...). Le rendement de déposition pour tous les processus et le taux de réutilisation de certains matériaux, notamment ceux nécessaires à la préparation de surface peuvent fortement varier et avoir un effet important sur les impacts environnementaux entre différentes technologies de déposition. Il a été mis en évidence qu'un procédé électrolytique de nickelage peut également être fortement polluant dans des pays qui n'appliquent pas de réglementations environnementales par rapport aux émissions dans l'air et dans l'eau [I-210].

L'éco-conception de traitement de surface demande de prendre en compte le système formé par le procédé et le matériau. Si les procédés de projection thermique présentent certains avantages environnementaux par rapport à l'électrodéposition de chrome dur, il n'en reste pas moins que cette technologie présente des impacts sur la santé et l'environnement non négligeables (production de déchets et de vapeurs, radiations UV, bruit...). Il est nécessaire d'en tenir compte tout comme de la toxicité des matériaux à traiter. Concernant les matériaux, des études ont été entreprises pour substituer le cobalt dans des dépôts WC-Co projetés, en raison de la toxicité du couple WC + Co [I-211]. Le règlement REACH, a classé les déchets de carbure de tungstène dans une matrice

métallique de cobalt à la classe 2A : « probablement cancérigène pour l'Homme » [I-9]. WC-Co pourrait donc voir son utilisation interdite d'ici 4 ou 5 ans. L'industrie (papeterie, pétrole...) utilise pourtant plus de 50 000 tonnes/an de WC-Co, dont 1000 tonnes/an sont déposées par projection thermique [I-212]. Pour être en conformité avec REACH, il faut donc rechercher de nouvelles matrices métalliques. En outre, la projection thermique peut également générer des déchets et des vapeurs toxiques, y compris Cr(VI) dans le cas de certains matériaux, imposant une attention particulière. Des recherches ont mis en évidence la présence de Cr(VI) dans les dépôts à base de Cr₂O₃, à base de Cr(III) [I-213].

Tout ceci démontre bien l'utilité de recherches où la science des matériaux doit être couplée aux domaines de la protection de la santé et de l'environnement. L'ACV peut en être l'outil puissant mais il exige un inventaire très fastidieux et bien souvent délicat à obtenir de manière exhaustive. Il semble probable que dans l'avenir, certaines entreprises commenceront à éditer leurs inventaires, ce qui facilitera la réalisation d'une ACV complète, plus détaillée sur les impacts environnementaux de différentes technologies [I-210] et qu'elles mutualiseront également leurs bases de données (Cluster CREER).

La politique appliquée en France pour l'éco-conception est ciblée et adresse aux entreprises deux objectifs précis : développer la Recherche pour diminuer les impacts sur l'environnement, car les entreprises sont les acteurs principaux d'une diminution de l'empreinte écologique et créer des emplois. En particulier, dans les PME qui sont demandeuses de formation. Il subsiste alors un gros problème de sensibilisation car l'ACV fait peur, il faut des outils simples, afin d'identifier les enjeux pour les entreprises et instaurer un dialogue avec les donneurs d'ordre [I-181]. L'éco-conception, intégration des contraintes environnementales dans la conception des produits et services, selon une approche globale et multicritère, a pour objectif avoué une recherche de l'économie de la fonctionnalité, c'est-à-dire, améliorer les impacts environnementaux lors de la conception de nouveaux objets [I-181]. C'est le but de cette étude : innover lors de l'éco-conception de traitements de surface obtenus par voie sèche, afin de diminuer les impacts sur l'environnement associés à la fin de vie de ces objets. Ce qui revient à considérer l'éco-conception comme l'analyse de la valeur environnementale.

1.5. Conclusion de la recherche bibliographique : démarche adoptée dans le cadre de cette thèse

Une technologie propre désigne tout procédé de fabrication permettant l'utilisation la plus modérée possible de matières premières et d'énergie, la diminution des rejets polluants et la réduction des nuisances et des risques d'accidents [I-34]. Trois niveaux d'intervention permettent une mise en œuvre des technologies propres dans un procédé de fabrication. Tout d'abord, l'optimisation du procédé, qui est souvent peu coûteuse avec un bénéfice immédiat lié au gain de productivité. Les effets sur l'environnement proviennent généralement de réductions des pertes par une meilleure utilisation des matières premières et un meilleur contrôle des rejets. Ensuite, les modifications du procédé, qui peuvent s'effectuer en amont : changement de matières premières, produits de substitution... Ou en aval : recyclage des rejets ou revalorisation des résidus. Les investissements associés sont lourds, mais se justifient par les économies de matières premières ou la diminution sensible du coût de traitement des rejets. Enfin, les changements de procédé, qui nécessitent des recherches préalables plus poussées (identification des techniques, études de faisabilité...) et la mobilisation de ressources importantes justifiées par un besoin de

renouvellement d'un outil obsolète, voire incompatible avec les normes applicables. Cette étude se situe aux frontières de ces trois procédés.

Les exigences techniques dans le cas du remplacement du chrome dur imposent un travail spécifique sur la composition des dépôts afin de pouvoir satisfaire au cahier des charges et quantifier d'éventuelles réductions de pollution. Dans un premier temps, l'analyse portera essentiellement sur le choix des éléments chimiques présents dans les dépôts, les matières premières et les déchets éventuellement formés. Dans un second temps, lorsque les paramètres de déposition seront optimisés, une analyse plus poussée pourra être conduite afin d'évaluer le poids écologique précis de chaque solution proposée, notamment au niveau des consommations énergétiques.

L'objectif est d'améliorer un produit déjà existant. Afin de considérer le cycle de vie du produit, il faut bien définir le service rendu par ce produit. Dans ce cas précis, il s'agit, en grande partie, de protéger des pièces contre la corrosion (et l'oxydation) mais aussi contre l'usure. Pour établir la comparaison chiffrée, il faut d'abord choisir une unité fonctionnelle du produit, puis considérer les étapes du cycle de vie du produit. Pour cela, les sources d'impacts sont précisées en identifiant les flux entrants et sortants ainsi que leur impact sur l'environnement. Une fois ces pistes déterminées, il ne reste qu'à proposer des voies d'amélioration en s'appuyant sur les paramètres dont dépendent les principaux impacts.

En outre, pour valider concrètement les solutions alternatives de dépôts justifiées par analyse de cycle de vie, leurs performances mécaniques et chimiques seront étudiées pour définir d'une part le comportement des dépôts vis-à-vis des dépôts de chrome dur, mais aussi pour étudier l'intérêt de la refusion laser hybride, associant la projection plasma et une refusion laser simultanée. En réponse aux exigences environnementales et réglementaires, ce procédé innovant peut permettre l'amélioration des caractéristiques des matériaux traités. Suite aux récentes réglementations mises en place pour réduire la pollution au niveau industriel, l'éco-conception de traitement de surface semble tout à fait pertinente notamment pour préciser au moyen d'une ACV les avantages de la projection thermique, déjà considérée comme une technologie propre [I-44, I-80, I-122].

Références bibliographiques du chapitre 1

[I-1] http://www.whitehouse.gov/the_press_office/Remarks, consulté le 12/12/07.

[I-2] D. Meadows, D. Meadows, J. Randers, W. Behrens, *Limits to Growth*, Earth Island (1972).

[I-3] M. King Hubbert, *Nuclear Energy and the Fossil Fuels*, Drilling and Production Practice (1956).

[I-4] *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*, The Royal Society (2005).

[I-5] D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, T.F. Stocker, High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000 - 800,000 years before present, *Nature* 453 (2008) 379-382.

[I-6] W.J. Bartz, *Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices*, *Tribology International* 39 (2006) 728-733.

- [I-7] A. Stihle, Elaboration de revêtements à propriétés tribologiques améliorées pour la réduction des frottements dans le bloc moteur. Thèse de l'Université de Technologie de Belfort - Montbéliard, UTBM (2007).
- [I-8] ADEME, Enjeux, consommations électriques, émissions CO₂ des transports électriques à l'horizon 2020-2030 (2009).
- [I-9] Règlement REACH n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006 relatif à l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances.
- [I-10] Directive SEVESO 2 96/82/CE de 1996 transposée en droit français le 10 Mai 2000.
- [I-11] Directive 2000/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 septembre 2000 relative aux véhicules hors d'usage.
- [I-12] K.O. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, B. Sartwell, The replacement of electroplating, *Surface and Coatings Technology* 81 (1996) 99-105.
- [I-13] CRAM, Prévention des cancers professionnels - FIP 16 - Chromage électrolytique dans les ateliers de traitement de surface (2009).
- [I-14] D. Thery, Marché et tendance : Incertitudes sur l'avenir du chrome dur : Produits chimiques, *Galvano-Organo* 740 (2004) 40-41.
- [I-15] M. Owlad, M.K. Aroua, W.A. Wan Daud, S. Baroutian, Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review, *Water, Air, & Soil Pollution* 200 (2009) 59-77.
- [I-16] F.A. Lowenheim, *Modern Electroplating*, 3rd Ed, Wiley Interscience (1974).
- [I-17] P. Morisset, *Chromage dur et décoratif*, 4^{ème} Ed, CETIM (1993).
- [I-18] J.K. Dennis, T.E. Such, *Nickel and chromium plating*, 3rd Ed, Woodhead Publishing Ltd & ASM International (1993).
- [I-19] J.P. Hoare, *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979) 190.
- [I-20] A.R. Jones, *Microcracks in hard chromium electrodeposits Plating and surface finishing* 76 (1989) 62-66.
- [I-21] P. Benaben, *Chromage, Techniques de l'Ingénieur M1615* (1997).
- [I-22] D.T. Gawne, T.F.P. Gudyanga, *Durability of chromium plating under dry sliding conditions, Tribology International* 17 (1984) 123-128.
- [I-23] I.C. Grigorescu, Y. Gonzalez, O. Rodrigues, Y. De Vita, *Tribological behaviour of electrochemically deposited coatings for shaft restoration, Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 604-608.
- [I-24] M.S. Djouambi, *Caractérisation et propriétés comparées des dépôts de chrome élaborés en courant continu ou périodiquement inverse. Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, UTC* (1996).
- [I-25] K.R. Newby, *Functional chromium plating, Metal Finishing* 93 (1995) 213-222.
- [I-26] Verbrugge®, *Caractéristiques des dépôts électrolytiques de chrome dur, Diaporama technique mis en ligne, <http://www.verbrugge.fr>*.
- [I-27] K. Hughes, M.E. Meek, L.J. Seed, J. Shedden, *Chromium and its compounds: evaluation of risks to health from environment exposure in Canada: environmental carcinogenesis and ecotoxicology reviews (Part C), Journal of Environmental Science and Health C* 12 (1994) 237-256.
- [I-28] C. Bavoux, N. Bonnard, D. Jargot, D. Lafon, *Trioxyde de chrome, Fiche toxicologique de l'INRS* (2007).

- [I-29] H. Heriaud-Kraemer, G. Montavon. Toxicité, impacts environnementaux et éléments de la législation. Actes des Journées techniques, Revêtements de chrome, Sévenans (2003).
- [I-30] IARC, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Vol. 49 - Chromium, Nickel and Welding, World health organization international agency for research on cancer (1997).
- [I-31] G. Xie, Y. Lu, Z. He, B. Hu, K. Wang, X. Mo, Y. Wu, P. Lin, Microstructure and corrosion properties of plasma-sprayed NiCr-Cr₃C₂ coatings comparison with different post treatment, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 2885-2890.
- [I-32] J. Ribeyron, M. Lorthiois, Informations réglementaires et pratiques relatives à des technologies mises en œuvre en traitements de surface, CETIM (2005).
- [I-33] Directive 1994/62/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 décembre 1994 relative aux emballages et aux déchets d'emballages.
- [I-34] Directive 1996/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution.
- [I-35] Directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques.
- [I-36] Directive 2002/96/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques.
- [I-37] UITIS, (Union des Industries de Traitements de Surfaces) - Le chrome hexavalent, ses utilisations et les réglementations, Bulletin d'information de l'UITIS (2007).
- [I-38] BREF (Best available techniques REference document), Traitement de surfaces des métaux et matières plastiques, disponible en ligne : <http://aida.ineris.fr/bref/index.htm> (2006).
- [I-39] E. Cagno, P. Trucco, Cleaner technology transfer in the Italian galvanic industry: economic and know-how issues, Journal of Cleaner Production 16 (2008) 32-36.
- [I-40] Directive 2005/32/CE du parlement européen et du conseil du 6 juillet 2005 établissant un cadre pour la fixation d'exigences en matière d'écoconception applicables aux produits consommateurs d'énergie et modifiant la directive 92/42/CEE du Conseil et les directives 96/57/CE et 2000/55/CE du Parlement européen et du Conseil (2005).
- [I-41] T. Hartung, C. Rovida, Chemical regulators have overreached, Nature 460 (2009) 1080-1081.
- [I-42] J.M. Bordes, C. Meekel. Chromage dur sur tiges d'amortisseurs. Actes du congrès Revêtements de chrome : enjeux techniques, économiques, environnementaux et développements, Sévenans (2003).
- [I-43] J. Vetter, G. Barbezat, J. Crummenauer, J. Avissar, Surface treatment selections for automotive applications, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 1962-1968.
- [I-44] B. Navinsek, P. Panjan, I. Milosev, PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 476-487.
- [I-45] A. Aubert, R. Gillet, A. Gaucher, J.P. Terrat, Hard chrome coatings deposited by physical vapour deposition, Thin Solid Films 108 (1983) 165-172.
- [I-46] Z. Zeng, J. Zhang, Correlation Between the Structure and Wear Behavior of Chromium Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Baths, Tribology Letters 30 (2008) 107-111.
- [I-47] T. Sahraoui, N.E. Fenineche, G. Montavon, C. Coddet, Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty), Journal of Materials Processing Technology 152 (2004) 43-55.
- [I-48] E.P. Degarmo, J.T. Black, R.A. Kohser, Materials and Processes in Manufacturing, 9th Ed, Wiley (2003).

- [I-49] Y.M. Riddle, T.O. Bailer, Friction and Wear Reduction via an Ni-B Electroless Bath Coating for Metal Alloys, *Journal of Minerals, Metals & Materials Society* 57 (2005) 40-45.
- [I-50] V. Vitry, F. Delaunois, C. Dumortier, Improvement of Hardness and Mechanical Properties of Electroless Nickel-Boron Deposits by Thermochemical Treatment, *Journal of Applied Surface Finishing* 2 (2007) 106-111
- [I-51] Y.F. Jiang, L.F. Liu, C.Q. Zhai, Y.P. Zhu, W.J. Ding, Corrosion behavior of pulse-plated Zn-Ni alloy coatings on AZ91 magnesium alloy in alkaline solutions, *Thin Solid Films* 484 (2005) 232-237.
- [I-52] TURI (Toxics Use Reduction Institute), Five chemicals alternatives assessment study, University of Massachusetts Lowell (2006).
- [I-53] E. Eichinger, J. Osborne, T. Van Cleave, Hexavalent chromium elimination: An aerospace industry progress report, *Metal Finishing* 95 (1997) 36.
- [I-54] E. Harscoet, D. Froelich, Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA), *Journal of Cleaner Production* 16 (2007) 1294-1305.
- [I-55] Z. Mutasim, V. Bankar, C. Rimlinger. High velocity oxy-fuel thermal sprayed coatings as alternates to WC-12Co coatings and chromium plating. *Proceedings of the Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, Indianapolis, IN, 901-908 (1998).
- [I-56] F. Hlawka, E. Bassaine, M. Jourdon, A. Cornet. Life Cycle Assessment: a new approach in the choice of surface treatments. *Proceedings of the SMT 21*, Paris (2007).
- [I-57] P. Laurens, C. Dubouchet, Application des lasers aux traitements de surface, *Techniques de l'Ingénieur M1643* (1996).
- [I-58] T.H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby, *Nature* 187 (1960) 493-494.
- [I-59] J.C. Ion, *Laser Processing Of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Application*, Butterworth-Heinemann (2005).
- [I-60] M.J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, CRC (2002).
- [I-61] L.R. Migliore, *Laser Materials Processing*, CRC Press (1996).
- [I-62] W.M. Steen, Laser cladding, alloying and melting, *Annual review of laser processing* (1986).
- [I-63] M. Picasso, Simulation numérique des traitements de surface par laser. Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1992).
- [I-64] W. Kurz, C. Bezençon, M. Gäumann, Columnar to equiaxed transition in solidification processing, *Science and Technology of Advanced Materials* 2 (2001) 185-191.
- [I-65] M. Gäumann, P. Gilgien, W. Kurz, La solidification des métaux traités par laser, *CLP Bulletin de Liaison* 34 (2000) 9-24.
- [I-66] L. Pawlowski, Thick Laser Coatings: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology* 8 (1999) 279-295.
- [I-67] A. Hidouci, J.M. Pelletier, F. Ducoin, D. Dezert, R. El Guerjouma, Microstructural and mechanical characteristics of laser coatings, *Surface and Coatings Technology* 123 (2000) 17-23.
- [I-68] R. Poprawe, P. Loosen, F. Bachmann, *High Power Diode Lasers - Technology and Applications*, Springer (2007).
- [I-69] P. Unger, *Introduction to Power Diode Lasers*, Springer (2000).

- [I-70] S. Barnes, N. Timms, B. Bryden, I. Pashby, High power diode laser cladding, *Journal of Materials Processing Technology* 138 (2003) 411-416.
- [I-71] D. Dezert. Application industrielles du rechargement dur par laser CO₂ et laser à diodes de puissances. Actes de Matériaux 2002, Tours (2002).
- [I-72] Z. Chen, L.C. Lim, M. Qian, Laser cladding of WC-Ni composite, *Journal of Materials Processing Technology* 62 (1996) 321-323.
- [I-73] M.J. Tobar, J.M. Amado, C. Álvarez, A. García, A. Varela, A. Yáñez, Characteristics of Tribaloy T-800 and T-900 coatings on steel substrates by laser cladding, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2297-2301.
- [I-74] L. Dembinski, C. Verdy, T. Grosdidier, C. Coddet, D. Cornu. Le plasma-formage d'alliages base cuivre : conditions d'élaboration, microstructures et propriétés. Actes de Matériaux 2002, Tours (2002).
- [I-75] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. (2008).
- [I-76] S. Beauvais, Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma. Thèse de l'Université de Paris, Ecole des Mines (2003).
- [I-77] G. Antou, Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes. Thèse de l'Université de Strasbourg (ULP) - INSA de Strasbourg (2004).
- [I-78] F. Rastegar, D.E. Richardson, Alternative to chrome: HVOF cermet coatings for high horse power diesel engines, *Surface and Coatings Technology* 90 (1997) 156-163.
- [I-79] M.P. Nascimento, R.C. Souza, I.M. Miguel, W.L. Pigatin, H.J.C. Voorwald, Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel, *Surface and Coatings Technology* 138 (2001) 113-124.
- [I-80] B. Wielage, A. Wank, H. Pokhmurska, T. Grund, C. Rupprecht, G. Reisel, E. Friesen, Development and trends in HVOF spraying technology, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2032-2037.
- [I-81] T. Sahraoui, S. Guessasma, N.E. Fenineche, Friction moment prediction of HVOF coatings and Electroplated Hard Chromium, *Materials Letters* 62 (2008) 473-477.
- [I-82] J.A. Picas, A. Forn, G. Matthäus, HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves, *Wear* 261 (2006) 477-484.
- [I-83] J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti, Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings, *Corrosion Science* 48 (2006) 2998-3013.
- [I-84] P.M. Natishan, S.H. Lawrence, R.L. Foster, J. Lewis, B.D. Sartwell, Salt fog corrosion behavior of high-velocity oxygen-fuel thermal spray coatings compared to electrodeposited hard chromium, *Surface and Coatings Technology* 130 (2000) 218-223.
- [I-85] L. Gil, M.H. Staia, Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 446-454.
- [I-86] T. Sahraoui, N.E. Fenineche, G. Montavon, C. Coddet, Structure and wear behaviour of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr and WC-Co coatings, *Materials & Design* 24 (2003) 309-313.
- [I-87] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, M. Montorsi, F. Pighetti Mantini, M. Barletta, Microstructural and tribological comparison of HVOF-sprayed and post-treated M-Mo-Cr-Si (M = Co, Ni) alloy coatings, *Wear* 263 (2007) 1397-1416.
- [I-88] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, S. Riccò, Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 2995-3009.

- [I-89] Q. Yang, T. Senda, A. Ohmori, Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings, *Wear* 254 (2003) 23-34.
- [I-90] J. Vicenzi, D.L. Villanova, M.D. Lima, A.S. Takimi, C.M. Marques, C.P. Bergmann, HVOF-coatings against high temperature erosion by coal fly ash in thermoelectric power plant, *Materials & Design* 27 (2006) 236-242.
- [I-91] P. Bansal, P.H. Shipway, S.B. Leen, Effect of particle impact on residual stress development in HVOF sprayed coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006) 570-575.
- [I-92] J. He, B. Dulin, T. Wolfe, Peening Effect of Thermal Spray Coating Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (2008) 214-220.
- [I-93] M. Magnani, P.H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, C.S. Fugivara, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4746-4757.
- [I-94] A. Wank, B. Wielage, H. Pokhmurska, E. Friesen, G. Reisel, Comparison of hardmetal and hard chromium coatings under different tribological conditions, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1975-1980.
- [I-95] G. Bolelli, L. Lusvarghi, R. Giovanardi, A comparison between the corrosion resistances of some HVOF-sprayed metal alloy coatings, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4793-4809.
- [I-96] G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvarghi, T. Manfredini, Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement, *Corrosion Science* 48 (2006) 3375-3397.
- [I-97] J.C. Garmier. Progrès et innovations Plasma et HVOF. Actes des Journées Techniques A3TS, Pau (2008).
- [I-98] T.S. Sidhu, R.D. Agrawal, S. Prakash, Hot corrosion of some superalloys and role of high-velocity oxy-fuel spray coatings - a review, *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 441-446.
- [I-99] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov. Experimental study of interaction of supersonic gas jet with a substrate under cold spray process. Proceedings of the Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, Singapore, 423-431 (2001).
- [I-100] A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V. Fomin, Discovery of the cold spray phenomenon and its basic features, *Cold Spray Technology* (2007) 1-32.
- [I-101] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Materialia* 51 (2003) 4379-4394.
- [I-102] F. Raletz, Contribution au développement d'un procédé de projection dynamique à froid (P.D.F.) pour la réalisation de dépôts de nickel. Thèse de l'Université de Limoges (2005).
- [I-103] B. Jodoin, P. Richer, G. Bérubé, L. Ajdelsztajn, A. Erdi-Betchi, M. Yandouzi, Pulsed-Gas Dynamic Spraying: Process analysis, development and selected coating examples, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 7544-7551.
- [I-104] H.J. Kim, C.H. Lee, S.Y. Hwang, Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition, *Materials Science and Engineering A* 391 (2005) 243-248.
- [I-105] D.E. Wolfe, T.J. Eden, J.K. Potter, A.P. Jaroh, Investigation and Characterization of Cr₃C₂-Based Wear-Resistant Coatings Applied by the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006) 400-412.
- [I-106] M. Yandouzi, E. Sansoucy, L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, WC-based cermet coatings produced by cold gas dynamic and pulsed gas dynamic spraying processes, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 382-390.
- [I-107] R.E. Blose, B.H. Walker, R.M. Walker, S.H. Froes, New opportunities to use cold spray process for applying additive features to titanium alloys, *Metal Powder Report* 61 (2006) 30-37.
- [I-108] <http://www.advanced-coating.com> (consulté le 12/11/07).

- [I-109] M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud, Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings, *Surface and Coatings Technology* 81 (1996) 275-286.
- [I-110] V. Pershin, M. Luffitha, S. Chandra, J. Mostaghimi, Effect of Substrate Temperature on Adhesion Strength of Plasma-Sprayed Nickel Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 12 (2003) 370-376.
- [I-111] S. Amada, K. Imagawa, S. Aoki, Splat profile of impinging droplets on rough substrates: influence of surface roughness, *Surface and Coatings Technology* 154 (2002) 27-33.
- [I-112] G. Antou, G. Montavon, F. Hlawka, A. Cornet, C. Coddet, Microstructures of partially stabilized zirconia manufactured via hybrid plasma spray process, *Ceramics International* 31 (2005) 611-619.
- [I-113] J. Cizek, K.A. Khor, Z. Prochazka, Influence of spraying conditions on thermal and velocity properties of plasma sprayed hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 340-344.
- [I-114] J.H. Ouyang, S. Sasaki, Microstructure and tribological characteristics of ZrO_2 - Y_2O_3 ceramic coatings deposited by laser-assisted plasma hybrid spraying, *Tribology International* 35 (2002) 255-264.
- [I-115] L. Li, X.Y. Wang, G. Wei, A. Vaidya, H. Zhang, S. Sampath, Substrate melting during thermal spray splat quenching, *Thin Solid Films* 468 (2004) 113-119.
- [I-116] S. Costil, H. Li, C. Coddet. New developments in the PROTAL process. Proceedings of the Advances in Technology and Application, Materials Park, USA, OH (2004).
- [I-117] C. Coddet, G. Montavon, S. Costil, O. Freneaux, F. Rigolet, G. Barbezat, F. Follo, A. Diard, P. Wazen, Surface preparation and thermal spray in a single step: the PROTAL process, example of application for an aluminum-base substrate, *Journal of Thermal Spray Technology* 8 (1999) 235-242.
- [I-118] S. Barradas, Etude, à l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre/aluminium et cuivre/cuivre obtenues par projection thermique. Thèse de l'Ecole des Mines de Paris (2004).
- [I-119] C. Coddet, H. Liao, B. Hansz, Procédé et dispositif de réalisation d'un revêtement sur un substrat (procédé HeatCool), Brevet Européen N° EP 0 954 619 B1 (2002).
- [I-120] C. Coddet, On the use of auxiliary systems during thermal spraying, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1969-1974.
- [I-121] M.P. Planche, H. Liao, B. Normand, C. Coddet, Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2465-2473.
- [I-122] P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, J. Cedelle, Developments in direct current plasma spraying, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1908-1921.
- [I-123] J. Mateos, J.M. Cuetos, E. Fernández, R. Vijande, Tribological behaviour of plasma-sprayed WC coatings with and without laser remelting, *Wear* 239 (2000) 274-281.
- [I-124] D. Triantafyllidis, L. Li, F.H. Stott, Crack-free densification of ceramics by laser surface treatment, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3163-3173.
- [I-125] C. Navas, R. Vijande, J.M. Cuetos, M.R. Fernández, J. de Damborenea, Corrosion behaviour of NiCrBSi plasma-sprayed coatings partially melted with laser, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 776-785.
- [I-126] D. Felgueroso, R. Vijande, J.M. Cuetos, R. Tucho, A. Hernández, Parallel laser melted tracks: Effects on the wear behaviour of plasma-sprayed Ni-based coatings, *Wear* 264 (2008) 257-263.
- [I-127] R. González, M. Cadenas, R. Fernández, J.L. Cortizo, E. Rodríguez, Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser, *Wear* 262 (2007) 301-307.

- [I-128] J. Mateos, J.M. Cuetos, R. Vijande, E. Fernández, Tribological properties of plasma sprayed and laser remelted 75/25 Cr₃C₂/NiCr coatings, *Tribology International* 34 (2001) 345-351.
- [I-129] J. Tuominen, P. Vuoristo, T. Mäntylä, S. Ahmaniemi, J. Vihinen, P.H. Andersson, Corrosion Behavior of HVOF-Sprayed and Nd-YAG Laser-Remelted High-Chromium, Nickel-Chromium Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 11 (2002) 233-243.
- [I-130] E. Fernández, J.M. Cuetos, R. Vijande, A. Rincón, Comparison of wear behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings with and without laser treatment, *Tribology International* 29 (1996) 477-485.
- [I-131] J. Morimoto, Y. Sasaki, S. Fukuhara, N. Abe, M. Tukamoto, Surface modification of Cr₃C₂-NiCr cermet coatings by direct diode laser, *Vacuum* 80 (2006) 1400-1405.
- [I-132] S.O. Chwa, A. Ohmori, The Influence of Surface Roughness of Sprayed Zirconia Coatings on Laser Treatment, *Surface and Coatings Technology* 148 (2001) 88-95.
- [I-133] S.O. Chwa, A. Ohmori, Microstructures of ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃ Coatings Prepared by a Laser Hybrid Spraying Technique, *Surface and Coatings Technology* 153 (2002) 304-312.
- [I-134] S.O. Chwa, A. Ohmori, Thermal diffusivity and erosion resistance of ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃ coatings prepared by a laser hybrid spraying technique, *Thin Solid Films* 415 (2002) 160-166.
- [I-135] H. Hiraga, T. Inoue, H. Shimura, A. Matsunawa, Cavitation erosion mechanism of NiTi coatings made by laser plasma hybrid spraying, *Wear* 231 (1999) 272-278.
- [I-136] S. Sasaki, Tribological properties of coating films synthesised by laser assisted plasma spraying, *Surface engineering* 13 (1997) 238-242.
- [I-137] N. Eguchi, Z. Zhou, H. Shirasawa, A. Ohmori, NiCrAlY Coatings in YAG Laser Combined Low Pressure Plasma Spraying. Proceedings of the 15th ITSC, Nice, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1517-1522 (1998).
- [I-138] Y.-p. Qian, J.-H. Huang, H.-o. Zhang, G.-I. Wang, Direct rapid high-temperature alloy prototyping by hybrid plasma-laser technology, *Journal of Materials Processing Technology* 208 (2008) 99-104.
- [I-139] Y.-p. Qian, H.-o. Zhang, G.-I. Wang, Research of rapid and direct thick coatings deposition by hybrid plasma-laser, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6173-6178.
- [I-140] J. Kim, K. Kang, S. Yoon, S. Kumar, H. Na, C. Lee, Oxidation and crystallization mechanisms in plasma-sprayed Cu-based bulk metallic glass coatings, *Acta Materialia* 58 (2010) 952-962.
- [I-141] H. Choi, S. Yoon, G. Kim, H. Jo, C. Lee, Phase evolutions of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock during thermal and kinetic spraying processes, *Scripta Materialia* 53 (2005) 125-130.
- [I-142] Z. Zhou, L. Wang, F.C. Wang, H.F. Zhang, Y.B. Liu, S.H. Xu, Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying, *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 563-570.
- [I-143] H.S. Ni, X.H. Liu, X.C. Chang, W.L. Hou, W. Liu, J.Q. Wang, High performance amorphous steel coating prepared by HVOF thermal spraying, *Journal of Alloys and Compounds* 467 (2009) 163-167.
- [I-144] H. Chen, G. Gou, M. Tu, Y. Liu, Characteristics of nano particles and their effect on the formation of nanostructures in air plasma spraying WC-17Co coating, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 1785-1789.
- [I-145] Y. Liu, T.E. Fischer, A. Dent, Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings—microstructure, mechanical properties and abrasion behavior, *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 68-76.
- [I-146] R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4337-4342.
- [I-147] M.C. Lin, L.S. Chang, H.C. Lin, C.H. Yang, K.M. Lin, A study of high-speed slurry erosion of NiCrBSi thermal-sprayed coating, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3193-3198.

- [I-148] A.H. Dent, A.J. Horlock, D.G. McCartney, S.J. Harris, Microstructural characterisation of a Ni-Cr-B-C based alloy coating produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying, *Surface and Coatings Technology* 139 (2001) 244-250.
- [I-149] E. Fernández, M. Cadenas, R. González, C. Navas, R. Fernández, J. de Damborenea, Wear behaviour of laser clad NiCrBSi coating, *Wear* 259 (2005) 870-875.
- [I-150] J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino, Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, *Tribology International* 36 (2003) 181-187.
- [I-151] A. Conde, F. Zubiri, J. de Damborenea, Cladding of Ni-Cr-B-Si coatings with a high power diode laser, *Materials Science and Engineering A* 334 (2002) 233-238.
- [I-152] ASM Handbook, Vol. 3 - Alloy Phase Diagrams, ASM International (1992).
- [I-153] J.P. Tu, M.S. Liu, Z.Y. Mao, Erosion resistance of Ni-WC self-fluxing alloy coating at high temperature, *Wear* 209 (1997) 43-48.
- [I-154] M.J. Tobar, C. Álvarez, J.M. Amado, G. Rodríguez, A. Yáñez, Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi-WC coatings on stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 220 (2006) 6313-6317.
- [I-155] J. Rodríguez, A. Martín, R. Fernández, J.E. Fernández, An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings, *Wear* 255 (2003) 950-955.
- [I-156] N.A. Klinskaya. Wear resistance of composite coatings produced by thermal spraying. Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Houston, TX, USA, 705-710 (1995).
- [I-157] Y.M. Chen, J.J. Tessier. Résultats d'études sur le comportement en frottement des aciers inoxydables. Actes de la Journée Technique A3TS - Ile de France, Paris (2008).
- [I-158] T. Haure, Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique. Thèse de l'Université de Limoges (2003).
- [I-159] H. Buscaïl, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, R. Cueff, E. Caudron, C. Issartel, Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 316L stainless steel - Role of molybdenum, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 491-496.
- [I-160] F.K. Lutgens, E.J. Tarbuck, *Essentials of Geology*, 6th Ed, Prentice Hall College Div (1997).
- [I-161] K. Halada, *Ecomaterials*, Bulletin of the Japan Institute of Metals 31 (1992) 505-512.
- [I-162] K. Halada, Progress of ecomaterials toward a sustainable society, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003) 209-216.
- [I-163] Bulletin of the Japan Institute of Metals (1998).
- [I-164] R.U. Ayres, Metals recycling: economic and environmental implications, *Resources, Conservation and Recycling* 21 (1997) 145-173.
- [I-165] L.M. Southwick, The regulatory encouragement of metals recycling - Vete a Otro Perro Con Ese Hueso, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 50 (1998) 21-26.
- [I-166] H.V. De Medina, P. Sedilleau. L'industrie automobile se réorganise pour le recyclage. Proceedings of the 9th GERPISA International Colloquium, Paris (2001).
- [I-167] B. Gros, Recyclage des déchets ferreux, *Techniques de l'Ingénieur M7059 - M7060 - M7061* (2007).
- [I-168] F. Herbulot, Récupération et recyclage de l'aluminium, *Techniques de l'Ingénieur M2345 - M2346 - M2347* (2001).

- [I-169] P. Kulu, S. Zimakov, Wear resistance of thermal sprayed coatings on the base of recycled hardmetal, *Surface and Coatings Technology* 130 (2000) 46-51.
- [I-170] J. Johnson, B.K. Reck, T. Wang, T.E. Graedel, The energy benefit of stainless steel recycling, *Energy Policy* 36 (2008) 181-192.
- [I-171] F. Mathieux, D. Froelich, P. Moszkowicz, ReSICLED: a new recovery-conscious design method for complex products based on a multicriteria assessment of the recoverability, *Journal of Cleaner Production* 16 (2008) 277-298.
- [I-172] K. Beijer, A. Jernelöv, *Sources, Transport and Transformation of Metals in the Environment*, Elsevier (1986).
- [I-173] Y.H. Li, Geochemical Cycles of Elements and Human Perturbation, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45 (1981) 2073-2084.
- [I-174] G.H. Brundtland, *Notre avenir à tous, Rapport de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement de l'ONU* (1987).
- [I-175] C. Adoue, *Mettre en œuvre l'écologie industrielle*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2007).
- [I-176] S. Erkman, *Vers une écologie industrielle*, 2^e édition, Charles Léopold Mayer (2004).
- [I-177] S. Le Pochat, G. Bertoluci, D. Froelich, Integrating ecodesign by conducting changes in SME's, *Journal of Cleaner Production* 15 (2007) 671-680.
- [I-178] C. Abrassart, F. Aggeri, La naissance de l'éco-conception. Du cycle de vie du produit au management environnemental « produit », Centre de gestion scientifique de l'Ecole des Mines de Paris. *Annales des mines (Responsabilité & environnement)* (2002) 41-63.
- [I-179] C. Adoue, *Méthodologie d'identification de synergies éco-industrielles réalisables entre entreprises sur le territoire français*. Thèse de l'Université de Technologie de Troyes, UTT (2004).
- [I-180] <http://www.ecodesign-creer.eu>.
- [I-181] S. Le Pochat, *Intégration de l'éco-conception dans les PME : proposition d'une méthode d'appropriation de savoir-faire pour la conception environnementale des produits*. Thèse de l'ENSAM de Paris (2005).
- [I-182] J.-B. Puyou, *Démarches d'écoconception en entreprise*, Techniques de l'Ingénieur G6050 (1999).
- [I-183] N. Espallargas, J. Berget, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, P.H. Suegama, Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1405-1417.
- [I-184] M. Janin, *Démarche d'éco-conception en entreprise. Un enjeu : construire la cohérence entre outils et processus*. Thèse de l'ENSAM de Chambéry (2000).
- [I-185] E. Benetto, *Analyse du cycle de vie - Réalisation de l'inventaire*, Techniques de l'Ingénieur G5510 (2005).
- [I-186] J.G. Vogtländer, A. Bijma, H.C. Brezet, Communicating the eco-efficiency of products and services by means of the eco-costs/value model, *Journal of Cleaner Production* 10 (2002) 57-67.
- [I-187] J. Fauret. *Etes-vous prêts pour l'Eco-Economie*. Actes de l'APESA, Bordeaux (2007).
- [I-188] J. Korhonen, Industrial ecology in the strategic sustainable development model: strategic applications of industrial ecology, *Journal of Cleaner Production* 12 (2004) 809-823.
- [I-189] NF EN ISO 14020 - Étiquettes et déclarations environnementales - Principes généraux (2002).
- [I-190] NF EN ISO 14021 - Marquages et déclarations environnementaux - Autodéclarations environnementales (Étiquetage de type II) (2001).

- [I-191] NF EN ISO 14024 - Marquage et déclarations environnementaux - Étiquetage environnemental de type I - Principes et méthodes (2001).
- [I-192] NF ISO 14025 - Marquage et déclarations environnementaux - Déclarations environnementales de type III - Principes et modes opératoires (2006).
- [I-193] AFNOR, Règles générales de la marque NF Environnement, révision 4 (2005).
- [I-194] ISO14040 - Management environnemental. Analyse du cycle de vie. Principes et cadre (2006).
- [I-195] ISO14044 - Management environnemental. Analyse du cycle de vie. Exigences et lignes directrices (2006).
- [I-196] M. Braungart, W. McDonough, A. Bollinger, Cradle-to-cradle design: creating healthy emissions – a strategy for eco-effective product and system design, *Journal of Cleaner Production* 15 (2007) 1337-1348.
- [I-197] C. Ribeiro, J.V. Ferreira, P. Partidário, Life Cycle Assessment of a Multi-Material Car Component, *The International Journal of LCA* 12 (2007) 336–345.
- [I-198] O. Jolliet, M. Saadé, P. Crettaz, *Analyse du cycle de vie - Comprendre et réaliser un écobilan*, Presses Polytechnique et Universitaire Romandes (2005).
- [I-199] H. Wenzel, M. Hauschild, L. Alting, *Environmental Assessment of product. Vol. 1: Methodology, tools and case studies in product development*, 2nd edition, Kluwer Academic Press (2000).
- [I-200] J.B. Guinée, M. Gorée, R. Heijungs, G. Huppes, R. Kleijn, L. Van Oers, A. Wegener Sleeswijk, S. Suh, H.A. Udo de Haes, H. De Bruijn, R. Van Duin, M.A.J. Huijbregts, *Life Cycle Assessment: An Operational Guide to the ISO Standards.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- [I-201] M. Goedkoop, R. Spriensma, *The Eco-indicator 99: A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. A Methodology Report. 3rd Ed*, PRé Consultants, Amersfoort (NL) (2001).
- [I-202] O. Jolliet, M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer, R. Rosenbaum, *IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology*, *International Journal of Life Cycle Assessment* 6 (2003) 324-330.
- [I-203] Y. Xiong, K. Lau, X. Zhou, J.M. Schoenung, A streamlined life cycle assessment on the fabrication of WC-Co cermets, *Journal of Cleaner Production* 16 (2008) 1118-1126.
- [I-204] E. Benetto. *Ecological Oriented Strand Boards (OSB) : from LCA to environmental communication and ecodesign. Actes des Assises CREER, Chambéry* (2007).
- [I-205] J. Haake, *Dématérialisation : Mesure par bilans matières et MIPS*, *Techniques de l'Ingénieur G5910* (2000).
- [I-206] L. Vihermaa, M. Lettenmejer, A. Saari, Natural resource consumption in rail transport: A note analysing two finnish railway lines, *Transportation research. Part D, Transport and environment* 11 (2006) 227-232.
- [I-207] E. Hochschorner, G. Finnveden, Use of Life cycle assessment methodology in the acquisition process of defence materiel, *Base data report, Swedish Armed Forces* (2003).
- [I-208] E. Williams, R. Ayres, M. Heller, The 1,7 kg micro-chip: Energy and chemical use in the production of semiconductors, *Environmental Science and Technology* 36 (2002) 5504-5510.
- [I-209] G. Montavon, A. Vardelle, N. Krishnan, P. Ulloa, S. Costil, H. Liao. Life cycle assessment (LCA) of thermal sprayed and chromium electroplated coatings. *Proceedings of the ITSC, Seattle, WA, USA, ASM International, 1399-1405* (2006).
- [I-210] A. Moign, A. Vardelle, J.G. Legoux, N.J. Themelis. LCA comparison of electroplating and other thermal spray processes. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Las Vegas, NV, USA, ASM International, 1207-1212* (2009).

[I-211] D. Lison, P. Carbonnelle, L. Mollo, R. Lauwerys, B. Fubini, Physicochemical mechanism of the interaction between cobalt metal and carbide particles to generate toxic activated oxygen species, *Chemical research in toxicology* 8 (1995) 600-606.

[I-212] S. Zimmermann, B. Gries. New Health and Environment-Friendly Iron Based Materials Employed as Binders for Carbide Powders used in Thermal Spraying. *Actes des Journées Techniques A3TS, Pau* (2008).

[I-213] M. Harjua, M. Järnb, P. Dahlstenb, J.P. Nikkanena, R. J.B., T. Mäntylää, Influence of long-term aqueous exposure on surface properties of plasma-sprayed oxides Cr_2O_3 and Cr_2O_3 -25 wt% TiO_2 , *Journal of Colloid and Interface Science* 326 (2008) 403-410.

Chapitre 2 - Moyens expérimentaux et techniques de calcul mis en œuvre dans cette étude

2.1. L'analyse du Cycle de Vie (ACV) de traitements de surfaces	73
2.1.1. Processus d'éco-conception	73
2.1.2. Le logiciel SimaPro®	73
2.1.3. Présentation de la méthode Eco-Indicator 99	76
2.1.4. Démarche abordée, frontières de l'étude	80
2.2. Elaboration des dépôts	81
2.2.1. Procédure de préparation des surfaces	81
2.2.2. Réalisation des dépôts par projection plasma atmosphérique et par projection HVOF... 81	81
2.2.3. Réalisation des dépôts par rechargement laser	83
2.2.4. Réalisation des dépôts par refusion laser <i>a posteriori</i>	85
2.2.5. Réalisation des dépôts par refusion laser <i>in situ</i>	86
2.3. Suivi thermique des dépôts au cours de leur réalisation	88
2.4. Caractérisation structurales des dépôts	89
2.4.1. Analyses par microscopie	89
2.4.2. Microscopie confocale à champ étendu	89
2.4.3. Diffraction des rayons X	91
2.5. Caractérisation mécaniques des dépôts	91
2.5.1. Evaluation de la dureté et du module d'élasticité (micro et nanoindentation)..... 91	91
2.5.2. Détermination de la ténacité des échantillons	93
2.5.3. Estimation de la cohésion et de l'adhérence des revêtements	93
2.5.4. Essais tribologiques	96
2.6. Caractérisation chimiques des dépôts	98
2.6.1. Tests de corrosion en brouillard salin	98
2.6.2. Essais potentiodynamiques	99
2.6.3. Mesures d'impédance électrochimique	99
2.7. Conclusions du chapitre 2	100
Références bibliographiques du chapitre 2	100

2.1. L'analyse du Cycle de Vie (ACV) de traitements de surfaces

2.1.1. Processus d'éco-conception

Les traitements de surface par voie humide présentent des propriétés particulièrement attractives qui rendent leur remplacement d'autant plus difficile. Ces dépôts présentent généralement d'excellentes propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion. Face à ces performances et dans l'état actuel des techniques d'élaboration, obtenir une réponse unique à ce problème de remplacement semble tout aussi illusoire que trouver une panacée universelle en médecine... L'objectif de cette étude est donc clair : **trouver un matériau qui réponde le plus précisément au cahier des charges, c'est-à-dire à la fois un matériau de poids environnemental minimal (proximité du minerai, facilité d'extraction, traitement...) par rapport à la technologie utilisée pour le déposer et présentant de bonnes résistances à l'usure et à la corrosion.**

Pour ce faire, plusieurs solutions technologiques semblent envisageables. Ces différents systèmes vont donc être tout d'abord étudiés selon une approche « cycle de vie » afin de déterminer leur poids écologique. L'analyse porte sur le choix des éléments chimiques présents dans les dépôts, fortement dépendant des matières premières et des déchets éventuels formés en fin de vie. L'ACV, méthode rigoureuse qui a déjà fait l'objet de travaux scientifiques, est réalisée avec le logiciel SimaPro[®], développé par la société hollandaise PRé Consultants [II-1].

La démarche à adopter est normée [II-2, II-3] et se divise en quatre grandes phases :

- La définition des objectifs et du champ de l'étude (système à étudier),
- L'inventaire des flux qui traversent le système,
- L'évaluation des impacts sur l'environnement,
- L'interprétation des résultats.

2.1.2. Le logiciel SimaPro[®]

2.1.2.1. Principe

Le logiciel SimaPro est utilisé pour la réalisation d'ACV, de profils environnementaux de produits, services ou matériaux ou encore en tant qu'outil d'aide à la décision en conception, par l'apport d'informations environnementales. Apparue sur le marché en 1990, il fait partie de la deuxième génération de logiciels utilisés pour le calcul d'inventaires environnementaux¹. Conçu au départ comme un tableur perfectionné, orienté vers des calculs d'inventaire, il a offert au fil des versions des fonctionnalités de plus en plus étendues en termes de saisie et de modification des modèles et de modélisation des résultats. En effet, il permet de visualiser clairement les impacts environnementaux et de déterminer leur provenance. Cependant il ne prend en compte ni les nuisances sonores, ni les odeurs, ni l'aspect sécurité (ni les coûts). De plus, il ne lui est pas possible de contrôler le bon respect des réglementations en cours.

Le logiciel se compose d'une partie bases de données, contenant des informations sur les flux (énergie, matière, émission) entrants et sortants et d'une partie méthodes de calcul (algorithmes

¹ D'autres logiciels proposent des méthodes d'ACV simplifiée : Gabi, Umberto, EIME, TEAM...

utilisés pour délivrer les résultats). Le principe de l'ACV consiste à décomposer un produit ou un traitement dont on veut estimer ou comparer les impacts environnementaux (en général, différentes solutions sont comparées en termes d'impacts, les résultats bruts étant peu significatifs), puis à remonter à chaque étape de fabrication pour en déterminer l'impact sur l'environnement...

Ainsi pour un dépôt mettant en œuvre globalement des matériaux (poudres, substrat), des gaz, de l'énergie, des émissions dans l'air il faudra se poser un certain nombre de questions et collecter les réponses... Par exemple :

- Quelle est son origine ? - Extraction de minerais ou recyclage.
- Comment la poudre est elle obtenue ? - Par atomisation.
- Quels processus industriels utilisés pour la mise en forme ?
- Types de transport utilisés pour l'acheminement de la poudre à chaque étape ? (Nature du transport, capacité, consommation...).

Le principe est alors d'analyser tous les impacts du dépôt, de l'extraction des matières premières jusqu'à la fin de vie.

L'application d'un tel processus à un objet complexe composé de plus d'un millier de pièces et de plus d'une cinquantaine de matériaux différents se révèle vite un véritable casse tête (une voiture, par exemple). L'ACV devient alors fastidieuse d'une part mais surtout forcément sous-estimée car de nombreuses approximations sont opérées lors de la modélisation de certains composés. Et lorsque certaines phases ne peuvent pas être modélisées (car trop peu connues, comme le transport et l'emballage gérés par les sous-traitants) elles peuvent être volontairement ignorées. Cependant, l'étude se révèle pertinente lorsqu'il s'agit de faire des choix entre des technologies apparemment équivalentes en mettant en évidence les différences d'impacts. C'est d'ailleurs de ce principe que l'ACV tire son origine.

Afin de modéliser l'inventaire des flux en impacts environnementaux, le logiciel SimaPro nécessite l'utilisation d'un éco-indicateur pour transformer ces flux en une série d'impacts clairement perceptibles et obtenir un score environnemental, grâce à une pondération entre des catégories d'impact.

2.1.2.2 Choix de l'éco-indicateur

L'éco-indicateur d'un matériau ou d'un procédé est un nombre sans dimension exprimé en points précisant son impact environnemental global : plus il est élevé, plus l'impact est conséquent. L'éco-indicateur d'un produit résulte alors de la somme des éco-indicateurs des matériaux et des procédés utilisés sur l'ensemble de son cycle de vie [II-4, II-5].

Avant toute analyse, il est nécessaire de définir quel éco-indicateur utiliser pour réaliser l'analyse. La méthode de calcul est l'algorithme utilisé par le logiciel pour délivrer les résultats en utilisant les informations de la base de données pour les modéliser. Le logiciel dispose de différentes méthodes de calcul qui se basent sur le même schéma. Elles séparent l'impact sur l'environnement en différents domaines et évaluent l'impact du processus étudié sur chaque domaine : c'est l'étape de caractérisation. Ensuite les impacts sont ordonnés selon leurs unités spécifiques pour les comparer : c'est l'étape de normalisation. La dernière étape consiste enfin à affecter un poids à chaque domaine d'impact pour nuancer les résultats de la normalisation : c'est la pondération.

Deux types d'incertitudes sont séparés, à savoir les incertitudes sur les données qui se rapportent à des problèmes techniques pour mesurer et évaluer certains facteurs et les incertitudes sur le modèle qui se rapportent à l'incertitude de la bonne configuration du modèle. Ces incertitudes sur les données représentent en fait l'écart type des valeurs et dans certains cas, particulièrement pour les mesures de toxicités, elles peuvent être importantes. Pour déterminer ces incertitudes, un système désigné sous le nom de « *Cultural Theory* » est employé pour séparer la méthode EI99 en trois versions :

- E (Egalitaire) : perspective sur une longue période : même un minimum de preuve de scientifique justifie la conséquence.
- I (Individualiste) : perspective sur une courte période : seuls les effets prouvés sont inclus.
- H (Hiérarchie) : perspective sur une période équilibrée : consensus parmi des scientifiques qui déterminent la conséquence des effets.

Le tableau ii-1 établit le classement des différents éco-indicateurs disponibles. Des points sont attribués selon différents critères pour classer ces indicateurs par rapport à la problématique. Ainsi, l'éco-indicateur EI 99 est défini comme le plus adapté à l'étude environnementale de traitements de surfaces (Tableau ii-1). Selon les versions (E,E ; H,A ; I,I) les valeurs de scores, de pondération, d'exhaustivité, de rigueur scientifique sont très bonnes. La méthode E,E semble préconisée par rapport à H,A et I,I, car son classement est le meilleur. Cependant, les trois versions restent équivalentes car seule la perspective de temps évolue, en relation avec la définition des trois versions.

Tableau ii-1 - Détermination du meilleur éco-indicateur pour l'étude à réaliser. Ce tableau est obtenu à partir du logiciel SimaPro, en relation avec la définition des objectifs et des systèmes à étudier.

Légende : 3 : très bon ; 2 : bon ; 1 : tolérable ; 0 : mauvais

Méthode	Scores uniques	pondération de l'ensemble	perspective de temps	Couverture géographique	Simplicité contre rigueur scientifique	Exhaustivité
EI99 E,E	3	3	3	2	3	3
EI99 H,A	3	3	2	2	3	3
EI99 I,I	3	3	1	2	3	3
EPS	3	0	3	2	3	3
EDIP	3	3	3	1	3	1
Impact 2002+	1	0	2	2	3	3
CML2000	0	0	3	3	3	1
EI95	3	2	1	0	1	0
UBP	3	0	0	1	1	1
CML92	0	0	2	2	1	0
GWP	0	0	1	3	1	0

L'utilisation de perspectives dans le temps exige une attention particulière, car trois méthodes d'évaluation existent. Ces trois méthodes ont été nommées selon un code bien précis : la première lettre (H, E ou I) représente la perspective et la deuxième (H, E, I ou A - A = *average* (moyenne)) représente la pondération de l'ensemble. En principe, beaucoup de combinaisons sont possibles, mais les plus appropriées sont :

- le modèle de dommage Hiérarchie et la normalisation avec une pondération Moyenne : H,A
- le modèle de dommage Egalitaire et la normalisation avec une pondération Egalitaire : E,E
- le modèle de dommage Individualiste et la normalisation avec une pondération Individualiste : I,I

Les autres combinaisons ne sont pas considérées, car leurs résultats sont très incertains, avec des écarts types trop élevés. Le modèle H,A est une version par défaut de la méthode EI99, alors

que les deux autres perspectives, notamment E,E, peuvent être employées dans une analyse plus poussée.

Ce tableau ii-1, obtenu à partir du logiciel SimaPro, représente le classement des différentes méthodes en relation avec la problématique de cette thèse. En effet, un questionnaire permet de choisir une méthode d'évaluation des impacts environnementaux selon six critères représentés dans les six colonnes. La première méthode (EI99 E,E) est donc la plus adaptée pour répondre à la problématique. Ce questionnaire ne donne aucune évaluation concernant la qualité des méthodes. Ainsi si une méthode a un mauvais classement, cela ne signifie pas qu'elle est mauvaise, mais simplement qu'elle ne correspond pas aux attentes de ce travail. La méthode EI99, arrivant à la première place, quelle que soit la perspective de temps, sera utilisée dans cette thèse.

2.1.3. Présentation de la méthode Eco-Indicator 99

Eco-Indicator 99 évalue les problèmes écologiques pendant qu'ils se produisent, en se fondant fondamentalement sur trois catégories de dommages concernant la santé humaine, la qualité des écosystèmes et les ressources. Ces trois termes méritent d'être précisés car ils ont ici une signification particulière. Le terme « santé humaine » signifie pour tous les êtres humains, dans le présent comme dans le futur, l'absence de maladies ou d'incapacités physiques dues à des perturbations environnementales. Le terme « qualité des écosystèmes » correspond à l'inexistence de souffrances pour les espèces animales (non humaines) et végétales provenant de changements perturbant leurs populations et leurs répartitions géographiques. Le terme « ressources » désigne la non perturbation de l'environnement au niveau de la disponibilité des ressources pour les générations futures. Ces trois domaines sont divisés en différentes sous-catégories (Tableau ii-2). Chaque sous-catégorie caractérise différents flux élémentaires relatifs à des points bien particuliers, et permet ainsi d'évaluer les trois principaux impacts de la manière la plus exhaustive possible.

Tableau ii-2 - Répartition des domaines d'impacts par l'EI 99 [II-6].

Impacts	Sous-catégories
Santé humaine (DALY)	Effets cancérigènes
	Problèmes respiratoires causés par des substances non organiques
	Problèmes respiratoires causés par des substances organiques
	Changements climatiques
	Radiations
	Altération de la couche d'ozone
Qualité des écosystèmes (PAF / PDF)	Ecotoxicité
	Acidification / Eutrophisation des sols
	Utilisation du territoire
Ressources (MJ)	Minerais
	Energies fossiles

La figure ii-1 présente les différentes procédures et résultats intermédiaires de la méthode Eco-Indicator 99. Une distinction est faite entre les résultats intermédiaires (partie supérieure et grisée de la figure) et les procédures (les quatre cases blanches du bas) pour aller d'un résultat intermédiaire à un autre. Chaque case grise (dans la partie supérieure) est directement reliée à une sous-catégorie, présentée dans le tableau ii-2. Il est alors possible d'évaluer comment chaque sous-catégorie se décompose pour ne représenter qu'un seul impact spécifique (santé, écosystèmes ou ressources). Cette figure représente ainsi comment sont évalués les trois principaux impacts environnementaux et en particulier les points spécifiques sur lesquels la pondération est réalisée.

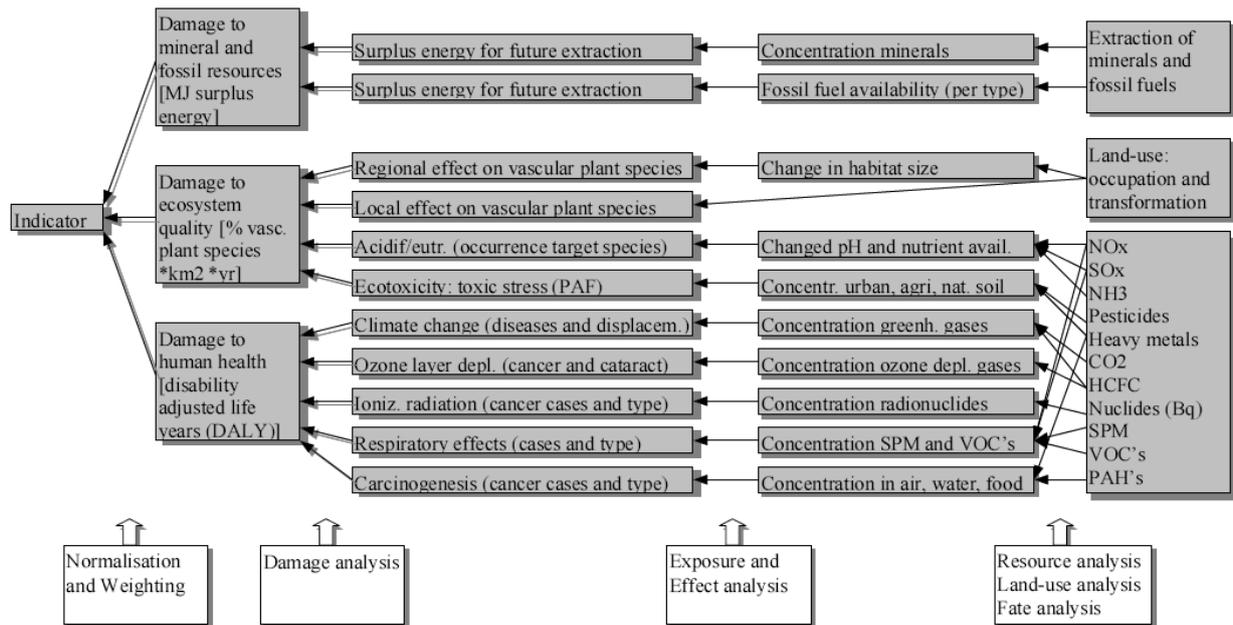


Figure ii-1 - Représentation générale de la méthode de calcul des impacts [II-6].

La pondération est réalisée par un panel de 365 personnes d'un groupe suisse consacré à l'ACV qui a été interrogé pour statuer sur la gravité respective des trois grands domaines d'impact [II-7]. Le panel n'a pas pondéré les trois catégories mais l'ensemble des 11 domaines d'impact qui constituent la méthode Eco-Indicator 99. Il est donc plus difficile pour le panel de classer 11 domaines que 3 grands domaines [II-6]. En outre, les bases de données utilisées par le logiciel sont essentiellement complétées par une communauté d'utilisateurs d'ACV. Par exemple, l'ACV d'une ligne de production industrielle de lingots de titane en Europe peut permettre la quantification des impacts de la production d'une tonne de titane et ainsi enrichir certaines bases de données.

2.1.3.1. Impacts sur la santé

Ce domaine représente les dommages causés sur la santé humaine. Ils sont mesurés en DALY (*Disability Adjusted Life Years*). Cette unité, développée par l'OMS, représente l'équivalent d'une année de vie saine perdue, pour cause de développement de maladie (maladies infectieuses, cardio-vasculaires et respiratoires, cancers...), de handicap... Cette unité est semblable à une échelle, comprise entre 0 et 1, 0 pour une santé parfaite et 1 pour la mort. Cette échelle est ensuite proportionnelle aux années et au nombre de personnes concernées. Par exemple, une mort prématurée de 10 ans par rapport à l'espérance de vie équivaut à 10 DALY. Le même scénario avec deux personnes équivaut à 20 DALY. Concernant les effets cancérigènes, l'IARC, l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer [II-8] a un système de classification pour les substances cancérigènes. Les substances sont dans les groupes 1, 2a, 2b et 3 suivant leurs incidences quant à la déclaration d'un cancer. L'incidence de la substance est estimée par le facteur *Unit Risk*. Ce facteur est une probabilité qu'un individu respirant pendant 70 ans développe un cancer lorsqu'il est exposé à une concentration de substances ambiantes de 1 mg/m^3 . Les valeurs sont ensuite converties en DALY. Différentes substances provoquent des problèmes respiratoires d'après des études épidémiologiques (particules, nitrates et sulfures par émissions de NH_3 , SO_3 par émissions de SO_x , O_3 par émissions de COV, CO, NO_x) [II-9]. La gravité et la durée des maladies causées par des effets respiratoires sont converties en DALY.

Le réchauffement climatique ne cause pas de dommages directs à la santé mais son lien avec l'effet de serre causera des dommages estimés et comptabilisés en DALY, par des modèles et des scénarios possibles comme :

- L'exposition à des températures extrêmes qui peut avoir des effets sur le cœur,
- Les effets sur l'activité des virus, des bactéries et des parasites,
- L'élévation du niveau des océans provoquant des déplacements de populations, des infrastructures.

Les radiations ionisantes se réfèrent aux dommages relatifs à la libération de substances radioactives dans l'environnement. Les cancers et les effets héréditaires sont les plus significatifs. L'évaluation des effets se fait en trois étapes, en calculant tout d'abord quelle dose un humain absorbe quand il est exposé à un niveau de radiation ; puis en déterminant le nombre de cas consécutifs à de telles expositions et en calculant le nombre de DALY par cas.

Enfin, toutes les substances qui altèrent la couche d'ozone causent des dommages sur la santé par la croissance du niveau des radiations UV, pouvant causer des cataractes et des cancers de la peau, évalués en DALY. Des études ont montré qu'une dégradation de la couche d'ozone de 1% augmenterait de façon significative les déclarations de cancer de la peau et des cataractes [II-10, II-11].

2.1.3.2. Impacts sur la qualité des écosystèmes

Les écosystèmes sont complexes et il est difficile de déterminer tous les dommages qui leur sont infligés, principalement car les impacts concernent les plantes et/ou les animaux. Pour illustrer ce problème, il y a environ 260 000 espèces de plantes vasculaires dans le monde réparties en plusieurs espèces et sous-espèces... L'unité qui représente ces impacts est le PAF/PDF (*Potentially Affected or Disappeared Fraction of species*). Cette unité correspond à un pourcentage d'espèces affectées ou exterminées sur un secteur précis, en raison de perturbations environnementales, par rapport à la toxicité et à la concentration en substances toxiques. Les dommages sont ainsi mesurés en mètres carrés affectés et en nombre d'années nécessaires pour retrouver un état normal.

La méthode pour déterminer le PAF des espèces à une concentration de substances toxiques consiste à :

- Déterminer pour chaque substance la croissance de la concentration dans un environnement spécifique,
- Déterminer l'évolution de la toxicité en fonction de la croissance de la concentration,
- Choisir une valeur de référence correspondant au niveau actuel de toxicité,
- Déterminer les dommages dus à la croissance de la toxicité.

Cette méthode est appliquée pour toutes les substances dans tous les environnements tels que l'eau, les sols agricoles, les sols industriels, les sols naturels...

L'acidification et l'eutrophisation sont causées par le dépôt réciproque de substances inorganiques dans l'air et dans l'eau. Les nitrates, sulfates et phosphates en particulier sont souvent à l'origine de ces problèmes. L'unité utilisée est le PDF.m².an.

Les impacts sur les écosystèmes liés à l'utilisation de surfaces ne sont pas seulement influents au niveau local ou par rapport à la surface réellement considérée, mais aussi à un niveau plus large car il a été montré que plus l'espace libre d'un terrain est grand, plus le nombre d'espèces augmente [II-12]. Lorsqu'une surface est convertie ou occupée il y a un temps d'adaptation qui est

pris en compte. L'équation (II-1) présente comment sont calculés les dommages sur les écosystèmes (représentés par U), avec, S_{ref} : la diversité d'espèces normalement attendue sur le type de surface et S_{util} : la diversité présente sur la surface utilisée. Le pourcentage d'espèces exterminées (PDF) peut être défini par l'équation (II-2).

$$U = Aire \times Temps \times \frac{(S_{ref} - S_{util})}{S_{ref}} = Aire \times Temps \times PDF \quad (II-1)$$

$$PDF = \frac{(S_{ref} - S_{util})}{S_{ref}} \quad (II-2)$$

Ainsi, les dommages sur les écosystèmes sont proportionnels à la surface et à la période considérées et au pourcentage d'espèces exterminées.

2.1.3.3. Impacts sur les ressources

Le troisième domaine regroupe les dommages causés aux ressources minérales et aux énergies fossiles. L'unité utilisée pour quantifier ces impacts est le mégajoule (MJ) : l'énergie nécessaire à l'extraction du prochain kilogramme de matière disponible sur la croûte terrestre est déterminée. L'analyse prédictive est ici essentielle : au lieu de modéliser l'augmentation de la concentration de polluants dans une carrière, c'est la diminution de la concentration des ressources minérales du minerai qui est modélisée [II-6]. Le paramètre le plus important pour les ressources minérales est la concentration du minerai. Les paramètres tels que la localisation et le transport des minéraux sont également pris en compte dans le modèle. En revanche, pour les énergies fossiles, le paramètre de concentration n'est pas prépondérant, c'est plutôt l'effort d'extraction qui est considéré. Par exemple lorsqu'un puits de pétrole est presque épuisé, de l'eau est injectée dans le puits pour extraire le reste du pétrole, c'est-à-dire que l'effort à fournir pour obtenir la ressource est plus important [II-13]. L'utilisation des énergies fossiles affecte les changements climatiques, les effets respiratoires et l'acidification/eutrophisation notamment par la production de NO_x et SO_x .

La méthode Eco-Indicator 99 considère trois principaux impacts, ce qui la rend complète, mais quelques limites sont toutefois à prendre en compte.

2.1.3.4. Limites de la méthode

La limite de cette méthode est qu'en principe toutes les émissions et occupations du territoire concernent l'Europe : ainsi tous les dommages étudiés se produisent en Europe. Cependant, les dommages sur les ressources et ceux créés par le changement climatique, la détérioration de la couche d'ozone, les émissions dans l'air de substances cancérigènes, les polluants inorganiques de l'air qui ont une dispersion à longue portée, et quelques substances radioactives ne sont pas limités en distance, ce qui nuance certains résultats. Néanmoins, comme tous les processus de traitement de surface sont ici analysés avec la même méthode, la comparaison environnementale n'est pas altérée. De plus, certains dommages pour la santé comme certaines réactions allergiques, le bruit et l'odeur ne sont pas modélisés, ce qui peut encore une fois avoir une influence, notamment lorsque des métaux sont étudiés.

2.1.4. Démarche abordée, frontières de l'étude

Le système à étudier dans cette thèse est un traitement de surface, qui va être décomposé en procédés élémentaires (Figure ii-2). Cette décomposition permet de faire apparaître les flux élémentaires consommés (matières premières, eau, énergie...) et rejetés (déchets solides, liquides, rejets dans l'air...) et de réaliser un inventaire global. Les informations qu'il apporte sont complètes, cependant il est rarement exploitable à l'état « brut » et se présente sous la forme d'un catalogue de plusieurs dizaines de flux de matières et d'énergie consommées et rejetées.

Pour interpréter et exploiter les résultats de l'inventaire, il est nécessaire de les traduire en impacts sur l'environnement comme l'épuisement des ressources naturelles, l'altération de la couche d'ozone, la toxicité des rejets, la dégradation physique des écosystèmes... C'est le rôle de l'éco-indicateur de permettre la lecture des résultats en évaluant la contribution de chaque flux du système sur chaque catégorie d'impact.

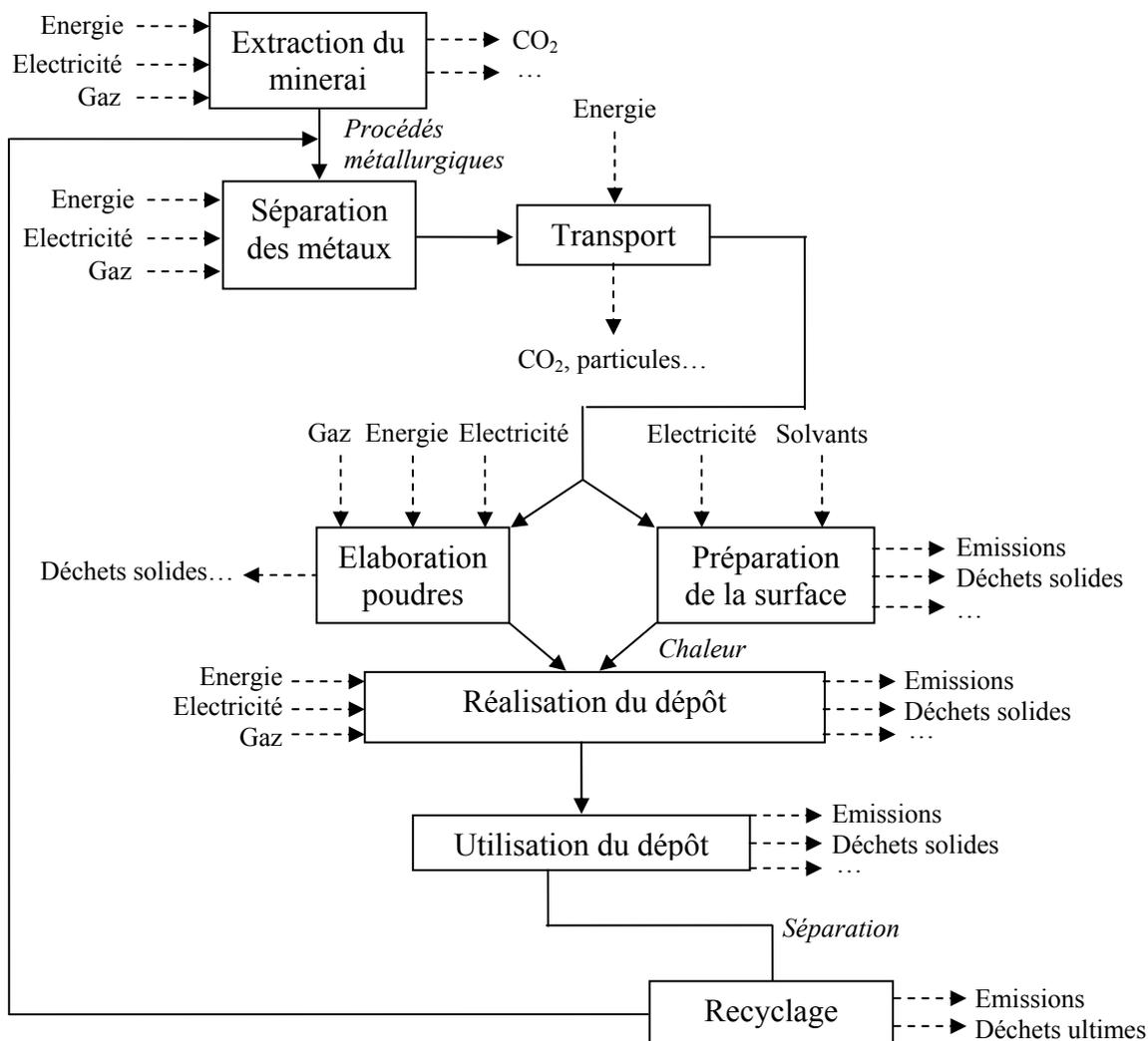


Figure ii-2 - Décomposition en procédés élémentaires de la réalisation d'un dépôt.

Les bases de données du logiciel traduisent les flux de données, entrants et sortants en impacts. Par exemple, l'utilisation de x kWh d'électricité représente y kg de CO_2 ... Ou l'utilisation de x tonnes d'acier représente y tonnes de SO_2 , z tonnes de CO_2 ... Il est cependant délicat de

sommer différentes consommations sauf si on s'intéresse aux dommages créés. Par exemple, concernant la préparation de la surface du substrat avant traitement, les flux des solvants utilisés sont différents des flux de l'électricité. Ils sont alors remplacés par une addition des impacts distincts de chaque flux élémentaires et exprimés selon l'unité adéquate (DALY, MJ, PAF/PDF) sachant qu'au final, une seule unité est adoptée pour mesurer l'impact global : le Pt/U.F. (point par unité fonctionnelle) qui est une synthèse des trois unités déjà évoquées. Par ailleurs, en ce qui concerne les transports, l'unité caractéristique est spécifiée en tonne-kilomètre (tkm). Une tonne-kilomètre représente le transport d'une tonne sur 1 km, ou le transport d'un kilogramme sur 1000 km, ou n'importe quelle autre combinaison qui a le même produit distance - poids. Par exemple, pour 1,75 t transportée sur 350 km, la quantité est de 612,5 tkm. Il est également nécessaire de décrire le taux de chargement du moyen de transport considéré.

L'analyse du cycle de vie de traitements de surfaces semble tout à fait adaptée à la problématique de cette thèse. Bien que certaines limites aient été identifiées, la méthode Eco-Indicator 99 s'avère assez complète pour comparer différentes technologies de déposition, qui sont présentées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

2.2. Elaboration des dépôts

Dans cette thèse, des revêtements d'acier inoxydable AISI 316L, de NiCrBSi et de NiCrBSi-WC sont élaborés tour à tour par projection thermique (APS et HVOF), par rechargement laser et par refusion laser. Ces dépôts sont réalisés sur des épaisseurs comprises entre 250 et 800 μm sur une face d'un substrat cylindrique en acier à bas carbone AFNOR C38 ($e = 10 \text{ mm}$, $\varnothing = 25 \text{ mm}$). Les dépôts de chrome dur sont réalisés par un procédé électrolytique classique (Chapitre 1, § 1.2.2., Tableau i-3).

2.2.1. Procédure de préparation des surfaces

Les revêtements sont réalisés sur des substrats cylindriques en acier C38 ($e = 10 \text{ mm}$, $\varnothing = 25 \text{ mm}$). Suivant la technologie utilisée pour réaliser les dépôts, la préparation de ces substrats n'est pas la même. Les essais de rechargement laser sont effectués sur des substrats rectifiés n'ayant subi aucune autre préparation particulière. Concernant les dépôts par projection thermique, il est nécessaire de dégraisser préalablement les substrats (avec de l'acétone et de l'éthanol) et de les sabler manuellement à l'alumine de type corindon ($d_{50} = 250 \mu\text{m}$, $P = 3,5 \text{ bars}$) pour augmenter l'ancrage mécanique. Cette procédure permet l'obtention d'une rugosité moyenne de surface (R_a) d'environ $5 \mu\text{m}$ et une rugosité maximale d'environ $45 \mu\text{m}$. Dans le cas de la refusion laser *in situ*, deux procédures ont été adoptées, les substrats étant soit dégraissés et sablés soit bruts de rectification.

2.2.2. Réalisation des dépôts par projection plasma atmosphérique et par projection HVOF

Deux poudres de l'alliage auto-fondant NiCrBSi, grade dur (11-60) et grade doux (11-40), développées par la société Höganäs, dont la composition chimique est détaillée dans le tableau ii-3, ont été déposées par projection APS. Les températures de fusion de ces deux alliages dépendent principalement du pourcentage massique de bore. En l'occurrence, la température de fusion du grade doux est comprise entre 1030 et 1060°C , tandis que celle du grade dur est comprise entre 980 et 1020°C [II-14]. Un acier inoxydable AISI 316L (Diamalloy 1003, Sulzer Metco) a été également étudié dans cette thèse. Mal adapté à la projection plasma, à cause de l'oxydation rapide des

particules à très haute température, [II-15, II-16] ce matériau a été projeté par HVOF afin de s'affranchir de ce problème.

Tableau ii-3 - Composition chimique des poudres (issues de la société Höganäs) utilisées en projection plasma et HVOF.

Poudre	Composition chimique (% massique)								
	C	Ni	Fe	Cr	Si	B	Mn	Mo	O
NiCrBSi (1140-00)	0,26	balance	2,51	7,46	3,40	1,63	-	-	0,042
NiCrBSi (1160-00)	0,76	balance	3,87	15,16	4,65	3,19	-	-	0,043
AISI 316L (Diamalloy 1003)	0,026	12,9	balance	16,5	0,7	-	1,6	2,5	-
	Morphologie			Distribution granulométrique					
	Sphérique			Comprise entre 20 et 63 μm ($d_{50} = 45 \mu\text{m}$)					

La projection APS, tout comme la projection HVOF ont été effectuées sous atmosphère ambiante à l'aide de torches Sultzter Metco F4 (APS) et Plasma Technik CDS-100 3'' (HVOF), en utilisant les paramètres de projection spécifiés (Tableau ii-4). Les échantillons ont été balayés par la torche, en étant placés sur un porte-échantillon animé d'une vitesse de rotation constante pour obtenir une vitesse linéaire de projection de 75 m/min (Figure ii-3).

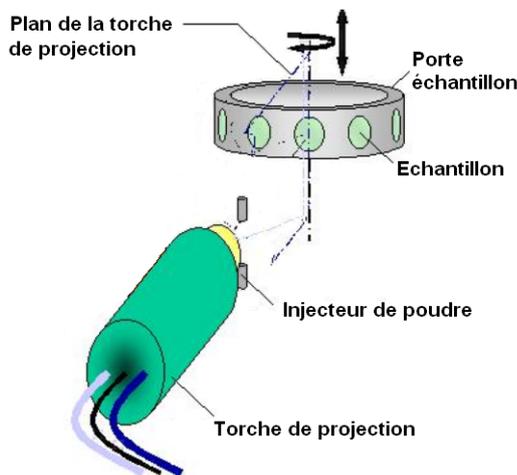


Figure ii-3 – Illustration de l'installation de projection thermique (APS ou HVOF).

Tableau ii-4 - Paramètres de projection.

Paramètres	APS	HVOF
Débit de gaz primaire (L/min)	Ar : 50 H ₂ : 8	CH ₄ : 130 O ₂ : 350
Débit de poudre (g/min)	78,1	55
Débit de gaz porteur (L/min)	Ar : 1,8	O ₂ , puis N ₂ : 20
Distance de projection (mm)	120	300
Pas de balayage (mm)	6	10
Vitesse linéaire de projection (m/min)	75	75
Intensité de la torche (A)	580	/
Tension de la torche (V)	55	/
Diamètre d'injection (mm)	1,8	1,8
Angle d'injection (°)	90	90
Matériaux projetés	NiCrBSi NiCrBSi-WC	AISI 316L

2.2.3. Réalisation des dépôts par rechargement laser

Les essais de rechargement laser ont été effectués avec un laser à diodes (3kW) de marque Laserline et un laser Fibre équipés d'une buse coaxiale développée par l'IREPA LASER. Différentes poudres ont été utilisées (Tableau ii-5) avec une distribution granulométrique plus grande qu'en projection thermique, pour éviter tout colmatage de la buse. Les paramètres ont été ajustés pour coupler au mieux les propriétés environnementales des dépôts avec leurs propriétés mécaniques et chimiques (Tableau ii-6).

Tableau ii-5 - Composition chimique des poudres (issues de la société Höganäs) utilisées en rechargement laser.

Poudre	Composition chimique (% massique)								
	C	Ni	Fe	Cr	Si	B	Mn	Mo	O
NiCrBSi (1538-00)	0,25	balance	2,4	5,6	3,0	1,0	-	-	
NiCrBSi (1540-00)	0,27	balance	2,61	7,57	3,63	1,59	-	-	0,03
NiCrBSi (1550-00)	0,45	balance	2,9	11,0	3,9	2,3	-	-	
NiCrBSi (1560-00)	0,72	balance	4,13	14,02	4,40	3,13	-	-	0,05
AISI 316L	0,026	12,9	balance	16,5	0,7	-	1,6	2,5	-

Tableau ii-6 - Paramètres de rechargement laser.

	Laser à diodes
Puissance (kW)	1,5 - 3
Vitesse des particules (m/s)	16,6
Débit de poudre (g/min)	25
Pas (mm)	1,7
Distance (mm)	12

Deux systèmes optiques distincts ont été utilisés permettant d'obtenir des taches rectangulaires de $(4 \times 2) \text{ mm}^2$ et $(0,8 \times 2) \text{ mm}^2$. Leurs caractéristiques ont été étudiées grâce à un dispositif d'analyse de faisceau (FocusMonitor + PowerMonitor, Primes) permettant une discrétisation spatiale de l'énergie au sein du faisceau, mais aussi les dimensions du faisceau laser, la position du point focal et la puissance moyenne. La distribution de la densité de puissance est collectée grâce à une aiguille rotative qui balaye une section transverse du faisceau. Deux miroirs renvoient le signal obtenu vers un détecteur infrarouge (type photodiode). Aussi, en animant l'ensemble selon l'axe parallèle à l'axe du faisceau, il est possible de déterminer la distribution de la densité de puissance. La connaissance précise des caractéristiques optiques du faisceau laser employé est nécessaire pour la maîtrise du traitement de refusion par irradiation laser *in situ*. Le faisceau laser est caractérisé par la position du plan de focalisation, ses dimensions dans ce plan, la répartition de son flux d'énergie dans un plan normal à l'axe optique et sa divergence.

Le laser à diodes de 3 kW présente l'avantage d'un fonctionnement en mode continu, d'où un traitement homogène du rayonnement laser. De plus, la distribution spatiale de l'énergie (gaussienne dans un sens et carrée dans le sens perpendiculaire) rend possible un traitement homogène des dépôts. La figure ii-4 présente les représentations spatiales de la distribution d'énergie au point focal du faisceau issu du laser à diodes pour les deux optiques.

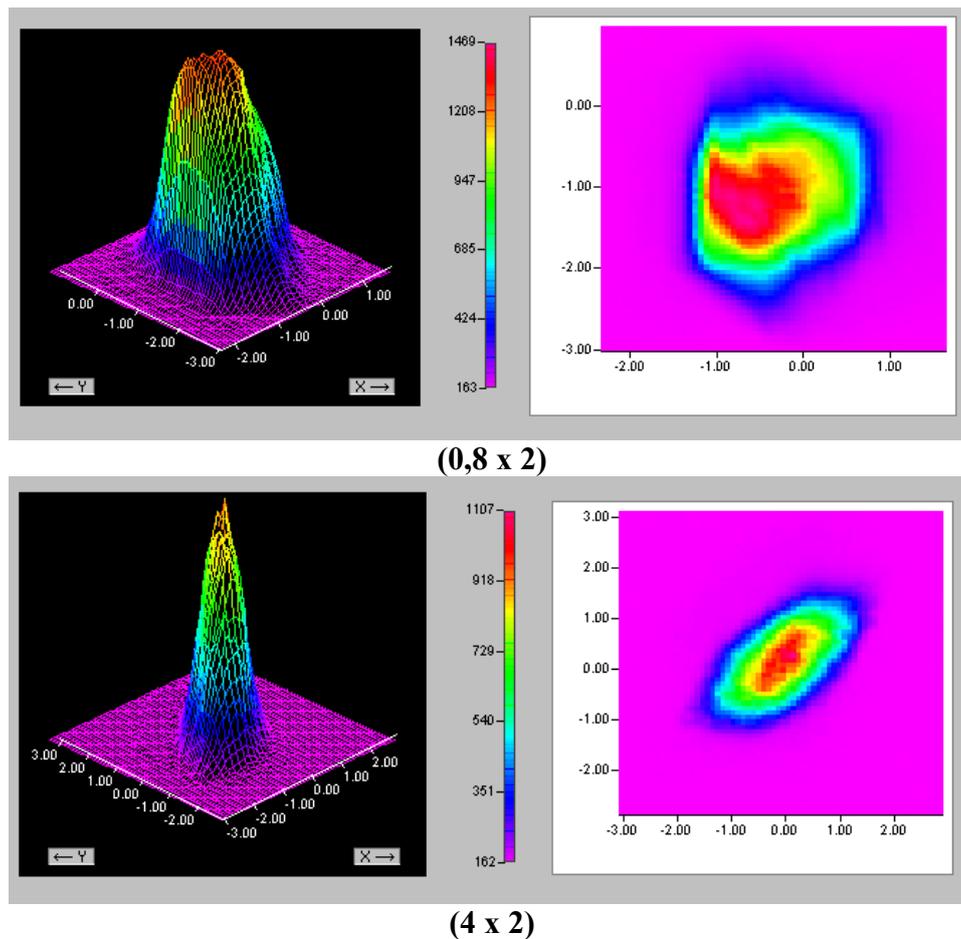


Figure ii-4 - Profils asymétriques du faisceau issu du laser à diodes mesuré expérimentalement par un analyseur de faisceau, en trois et en deux dimensions pour deux optiques. L'échelle colorée présente la distribution d'énergie au point focal.

La focalisation du laser est le paramètre contrôlant principalement le traitement laser de refusion. Le spot laser de l'optique utilisée dans cette campagne a une forme pas tout à fait rectangulaire, plutôt légèrement ovoïde, peut-être due à une faible variation de l'optique (0,8 x 2) au cours du temps. Cependant ces déformations sont petites et l'on admettra qu'il s'agit d'une forme rectangulaire.

La figure ii-5 renseigne sur la position du plan de focalisation du faisceau laser, qui confirme une distance de travail de 65 mm, avec un spot focalisé sur la surface. En effet, la densité d'énergie, c'est-à-dire la puissance du laser répartie sur une surface spécifique, est la plus élevée pour une distance de 65 mm, pour les deux systèmes optiques. C'est à cette distance que la puissance du laser sera optimale pour refondre les dépôts. Il est possible de remarquer une certaine symétrie de la densité d'énergie, donc du faisceau par rapport au plan de focalisation. De plus, l'optique (0,8 x 2) mm² offre une densité d'énergie laser supérieure à l'optique (4 x 2) mm², d'environ 52 kW/cm². Ce résultat conditionnera en grande partie le choix de l'optique pour les essais de refusion *in situ*, qui, exécutés à vitesse élevée, nécessitent une considérable augmentation de puissance, et donc une densité d'énergie laser la plus élevée possible.

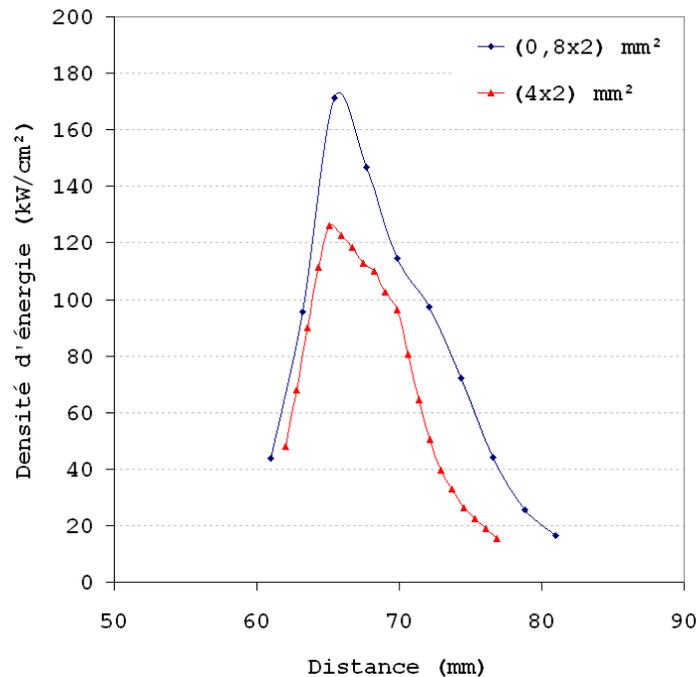


Figure ii-5 - Densité d'énergie en fonction de la distance entre la sortie du faisceau et le point d'impact pour les deux optiques utilisées.

La projection thermique (APS et/ou HVOF) et le rechargement laser sont deux technologies individuelles. Il semble envisageable de coupler ces deux technologies et la suite de ce chapitre va présenter la faisabilité d'une telle procédure pour estimer les plages paramétriques.

2.2.4. Réalisation des dépôts par refusion laser *a posteriori*

L'objectif de ces essais est surtout de définir une cartographie de l'effet des paramètres de l'irradiation laser sur l'état de refusion des revêtements, notamment l'influence de la vitesse de balayage et de l'irradiance. Cela permet de cibler avec plus de pertinence les paramètres les plus appropriés à la refusion laser *in situ* qui sera réalisée par la suite. Cependant, l'étude bibliographique a mis en évidence que la littérature est assez riche concernant l'amélioration des propriétés mécaniques de dépôts d'alliages métalliques traités *a posteriori* à la flamme, par traitement thermique ou par irradiation laser. Certains échantillons ont donc d'abord été traités pour caractériser l'évolution des propriétés mécaniques et chimiques des dépôts refondus *a posteriori* par rapport aux dépôts bruts.

Deux types de traitement ont été effectués : dans un cas, des lignes ont été réalisées pour étudier la profondeur de refusion ainsi que la largeur de la bande refondue en fonction de l'irradiance laser ; dans l'autre cas, la surface brute de projection a été entièrement refondue pour étudier l'influence du taux de recouvrement. Deux épaisseurs de dépôts par projection plasma atmosphérique ont été retenues, environ 380 μm pour des dépôts épais « classiques » (Figure ii-6a) et environ 40 μm pour des dépôts plus « minces »² (Figure ii-6b). L'objectif est clair : les dépôts épais sont étudiés pour analyser l'effet de la refusion sur le dépôt dans sa globalité (cohésion), alors que les dépôts minces sont étudiés pour analyser l'effet de la refusion à l'interface (adhérence).

² Par commodité, le terme « mince » est ici adopté uniquement pour faire la distinction par rapport aux dépôts plus épais.

Lors de ces traitements, l'échantillon, placé sur une hélice, tourne devant le laser à diodes qui reste fixe (Figure ii-7). Le rayon de cette hélice est fixé à 238 mm pour assurer une vitesse de traitement de 75 m/min, et ainsi garantir les mêmes conditions de traitement qu'en projection plasma, avec pour objectif la refusion laser *in situ*.

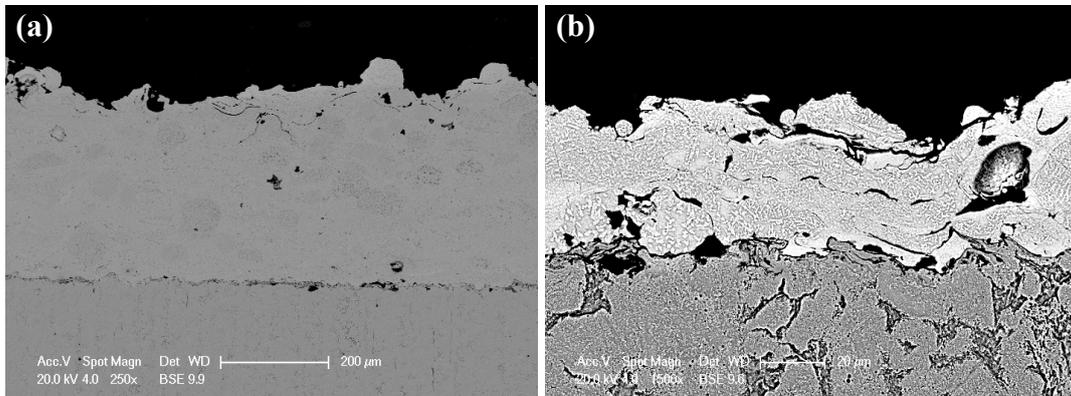


Figure ii-6 - Structures de dépôts de NiCrBSi obtenus par projection APS : dépôt épais (a) et dépôt « mince » (b).

Pour les échantillons dont toute la surface est recouverte, différents taux de recouvrement ont été envisagés : 10%, 50% et 80%. Ce pas de recouvrement est réglé en fonction de la largeur de la bande fondue. Dans cette configuration, une focale de $0,8 \times 2 \text{ mm}^2$ est utilisée, ce qui assure une largeur de 2mm pour la bande fondue. Par exemple, un recouvrement de 10% signifie qu'une zone fondue est retraitée avec un incrément (le pas de balayage horizontal) de 0,2 mm.

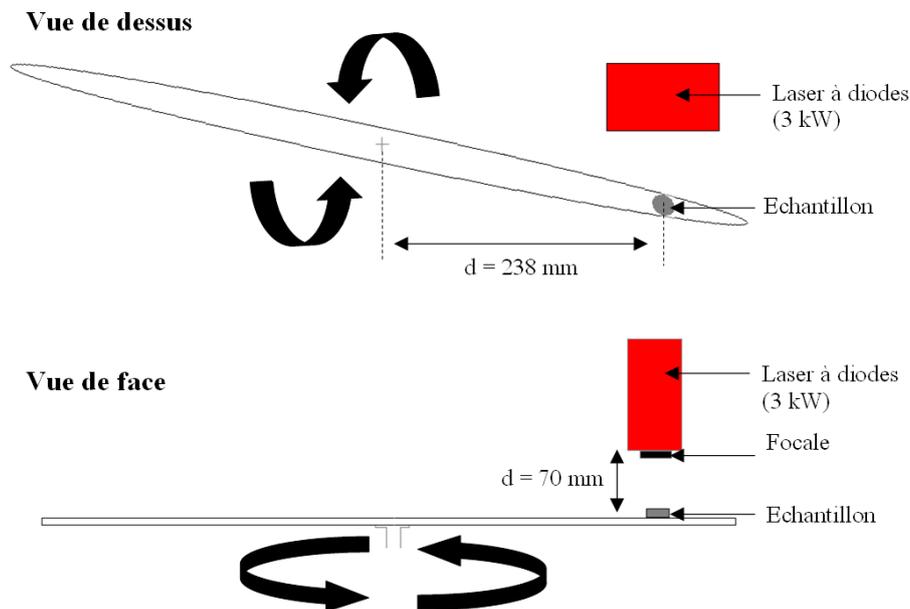


Figure ii-7 - Montage utilisé pour la refusion *a posteriori* des échantillons plasma.

Ainsi, une fois les paramètres de refusion estimés *a posteriori*, la configuration en refusion laser *in situ* peut être introduite. Cette technologie est présentée par la suite.

2.2.5. Réalisation des dépôts par refusion laser *in situ*

L'objectif est ici d'étudier les modifications morphologiques induites par la refusion laser simultanée de dépôts réalisés par projection plasma. Le but du couplage de ces deux technologies de

traitement de surface est de modifier l'architecture poreuse ainsi que la microstructure des dépôts pour une meilleure adaptation aux conditions d'utilisation.

Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon animé d'un mouvement linéaire. Ces échantillons sont balayés par la torche, puis par la diode avec un écart de distance le plus réduit possible. A ce niveau, il faut veiller à ne pas trop incliner la torche et la diode de l'axe perpendiculaire aux échantillons, afin de ne pas perturber la réalisation des dépôts. Il y a en effet une marge de 20° qui permet d'assurer la réalisation des dépôts, sans modifier l'étalement des particules projetées. Afin d'optimiser la température élevée offerte par le plasma, qui permet ainsi de préchauffer les échantillons avant leur refusion, des systèmes refroidisseurs sont placés au dos des échantillons. La figure ii-8 présente le montage expérimental et le tableau ii-7 présente les paramètres adoptés. Différentes configurations ont été tentées, en changeant en particulier le pas de projection pour étudier la structure du dépôt en fonction du recouvrement et le débit de poudre. La plus grande difficulté consiste à faire correspondre la très haute vitesse de déposition par projection plasma atmosphérique avec le traitement du laser à diodes qui suit, pour que le laser puisse refondre la surface et interagir correctement avec le matériau. Dans le cas du rechargement laser, le dépôt est en effet réalisé à une vitesse modeste ($2 \cdot 10^{-2} < v \text{ (m/min)} < 2 \cdot 10^{-1}$).

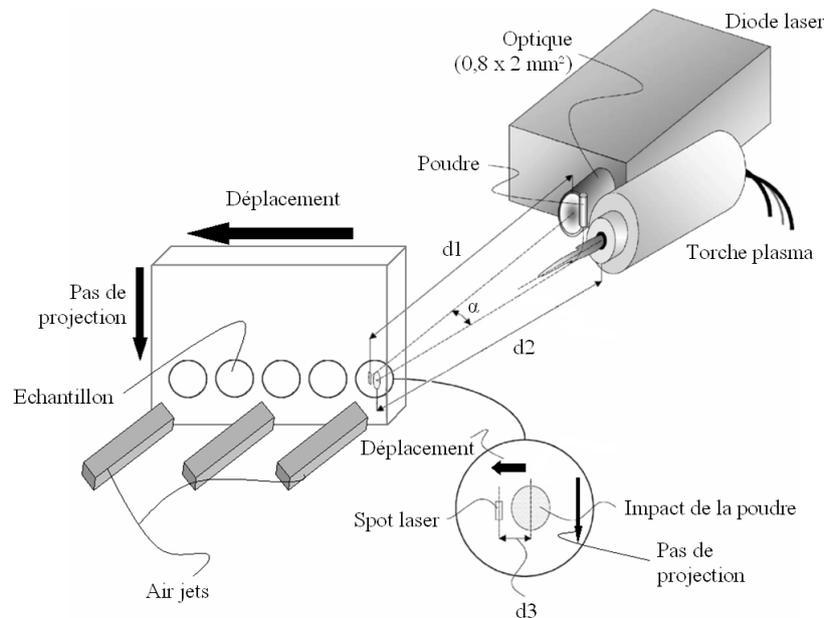


Figure ii-8 - Montage utilisé pour la refusion laser *in situ* des échantillons.

Tableau ii-7 - Paramètres utilisés pour la refusion laser *in situ*.

Paramètre	Valeur
Débit de gaz primaire (L/min)	Ar : 50 H ₂ : 8
Débit de poudre (g/min)	25 - 78
Débit de gaz porteur (L/min)	Ar : 1,4 - 1,8 (*)
Pas de projection (mm)	3,5 - 6 (*)
Vitesse d'élaboration du dépôt (m/min)	75
Intensité de la torche (A)	580
Diamètre d'injection (mm)	1,8
d1 (mm)	70
d2 (mm)	120
d3 (mm)	22
alpha (°)	13

(*) Le débit de gaz porteur dépend du pas de projection : lorsqu'un pas de 6 mm est adopté, le débit d'argon est de 1,8 L/min, et il est de 1,4 L/min pour un pas de 3,5 mm.

Le protocole adopté consiste à réaliser des essais de refusion continue, avec une refusion couche par couche du dépôt sur une épaisseur supérieure à 300 μm , sur une surface au préalable dégraissée et sablée. Par ailleurs, des essais de refusion *in situ* sur surfaces brutes de rectification ont été réalisés pour comparer l'adhérence de ces deux configurations, l'une étant plus vertueuse pour l'environnement.

Lors de la réalisation des dépôts, les phénomènes thermiques auront une grande importance, notamment sur les microstructures observées. Il est nécessaire de mettre en œuvre un outil de caractérisation spécifique pour analyser ces phénomènes.

2.3. Suivi thermique des dépôts au cours de leur réalisation

Il a été démontré, avec un simple thermomètre que certains rayonnements électromagnétiques ont la propriété de propager la chaleur [II-17]. Ces rayonnements présentent des longueurs d'ondes dans le spectre infrarouge, comprises entre 1 μm et 1000 μm . Tous les corps rayonnent dans ce spectre aux températures de la Terre, en surface. La quantité de chaleur émise dans ce spectre permet de mesurer la température apparente des objets en surface. Idéalement, la mesure de la température d'un objet par thermographie infrarouge, nécessite que tous les rayonnements détectés par la caméra proviennent de l'échantillon étudié. Cependant, l'environnement et l'atmosphère qui entourent cet échantillon émettent des rayonnements atteignant également les détecteurs de la caméra. Ainsi, pour déterminer la température réelle à la surface de l'échantillon, il est nécessaire de connaître l'ensemble des paramètres influents du point de vue thermique. Il est donc nécessaire de maîtriser certains processus de transfert de la chaleur des échantillons étudiés. Dans cette étude où les échantillons analysés sont portés à des températures très élevées (celles du faisceau laser et du plasma), la méthode de thermographie active, avec sollicitation thermique est la plus adaptée pour déterminer les propriétés thermo-physiques des dépôts.

La thermographie infrarouge permet de mesurer à distance et sans contact la température d'un objet cible. La simple visualisation thermique, mais sans mesure de température, s'effectue au moyen d'un imageur thermique. Les mesures de températures ont été réalisées avec une caméra infrarouge de mesure thermique ThermoCAM développée par la société FLIR, utilisée pour déterminer les propriétés thermophysiques des dépôts en visualisant la répartition spatiale en temps réel des températures sous forme de thermogramme.

Ce type d'instrumentation nécessite la connaissance de certains paramètres, le plus important étant l'émissivité des échantillons traités qui dépend de deux principaux éléments : la température et l'état de surface, c'est-à-dire deux facteurs qui évoluent au cours d'un traitement de refusion laser étudié dans cette thèse. Par exemple, la rugosité de la surface sablée ou rectifiée varie avec la mise en place d'un bain liquide, et la température évolue fortement en début d'analyse. Pour la plupart des surfaces métalliques non polies, l'émissivité, ε , a généralement une valeur comprise entre 0,8 et 0,9. Cependant, les valeurs sont beaucoup plus basses dans le cas de surfaces polies. Pour les alliages de nickel comme le NiCrBSi, la littérature donne des valeurs comprises entre $0,64 < \varepsilon < 0,76$ pour $52 < T (\text{°C}) < 1035$ [II-18]. En ce qui concerne l'alumine, $0,11 < \varepsilon < 0,19$ pour $200 < T (\text{°C}) < 600$.

Un thermocouple à contact a été employé pour valider les valeurs d'émissivité, uniquement pour l'alliage NiCrBSi. A différentes reprises, la température des échantillons a été relevée à la fin

d'un essai, puis elle a été mise en relation avec la valeur observée par la caméra thermique. Le logiciel ThermaCAM Researcher Professional 2.8 SR-1 a permis ensuite d'évaluer l'émissivité de l'échantillon à 0,7.

2.4. Caractérisation structurales des dépôts

Pour caractériser le plus précisément possible les microstructures des dépôts réalisés, différentes méthodes ont été employées. Ainsi, les analyses ont été réalisées par microscopie, mesure de rugosité et étude des phases présentes par DRX.

2.4.1. Analyses par microscopie

Les observations des surfaces et des coupes métallographiques des dépôts réalisés ont été effectuées à l'aide d'un microscope optique et d'un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL 30 équipé d'un spectromètre dispersif en énergie (EDS).

Par conséquent, les surfaces à examiner doivent être polies spéculairement. Les échantillons ont donc été enrobés et imprégnés avec un agent approprié. Du fait de son faible retrait et de sa pression de vapeur basse, une résine thermoplastique époxyde est la plus indiquée, malgré une durée de polymérisation longue (~ 8 heures). La gamme opératoire adoptée pour la préparation et le polissage des échantillons est présentée en annexe 1.

Les dépôts obtenus en projection thermique, en rechargement laser ou en refusion laser présentent des structures très fines nécessitant l'observation par microscopie électronique à balayage pour obtenir des résolutions élevées, de l'ordre de 0,1 μm . Ce type de caractérisation est aussi bien réalisé sur des coupes polies, que sur des échantillons ayant subi un essai mécanique ou chimique.

2.4.2. Microscopie confocale à champ étendu

Les mesures de rugosité ont été réalisées grâce à un profilomètre confocal à champ étendu de marque STIL équipé d'un capteur CHR 150 (Station Micromesure CHR 150, STIL). Il s'agit d'un capteur point coaxial appliquant le principe du codage chromatique de l'espace de mesure. Les résolutions verticale et latérale sont respectivement de 0,01 et 2 μm . Le codage chromatique est réalisé grâce au chromatisme axial des objectifs. Il permet d'imager une source ponctuelle polychromatique en un continuum d'images monochromatiques uniformément réparties sur un segment de droite de longueur égale à la profondeur de champ requise et par là même, d'attribuer à chaque point du champ de mesure une longueur d'onde et une seule (Figure ii-9) [II-19]. Le filtrage spatial exercé par l'imagerie confocale sélectionne la lumière provenant des points de l'espace de mesure tout en préservant le codage chromatique. Il s'ensuit que la connaissance de la longueur d'onde de la lumière rétrodiffusée et/ou réfléchi par un point d'un objet, renseigne aussitôt sur la position axiale de ce point [II-20].

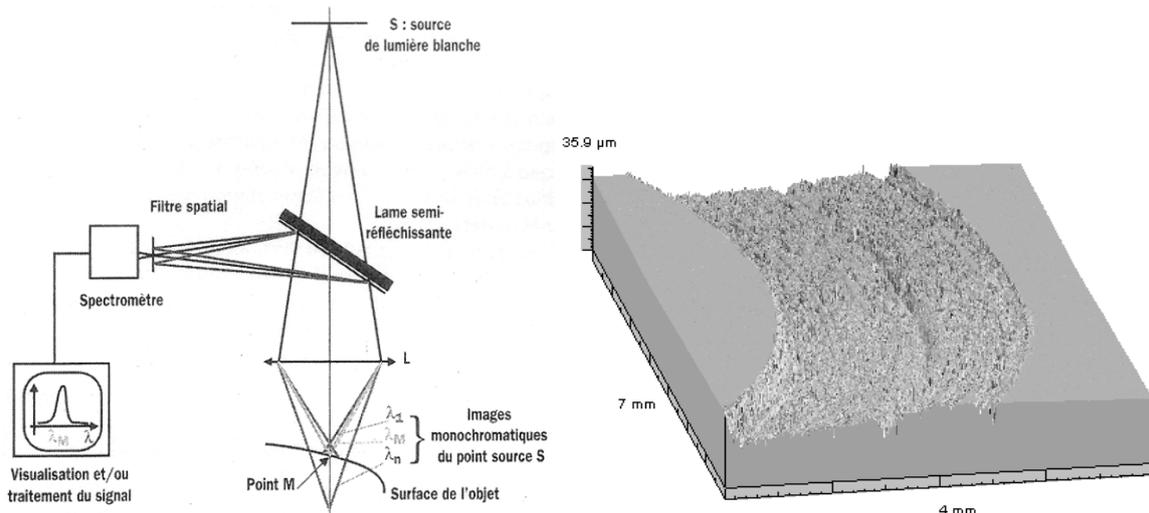


Figure ii-9 - Principe de la microscopie confocale à champ étendu et exemple d'analyse sur un sillon usé.

La présence d'un objet au niveau d'un point du champ de mesure engendre, après le second filtrage spatial, un maximum d'intensité lumineuse à la longueur d'onde correspondant à ce point. Une fois le signal lumineux transmis par le filtrage spatial recueilli, il reste à le décoder pour en extraire l'information d'altitude du point. Cette opération est réalisée par analyse spectrométrique du signal lumineux collecté [II-20]. La norme ISO 4287 définit les paramètres de base utilisés en profilométrie (Figure ii-10) :

- R_a (μm) : rugosité moyenne intégrée (moyenne arithmétique de tous les écarts du profil de rugosité par rapport à la ligne moyenne) ;
- R_p (μm) : hauteur maximale des saillies du profil ;
- R_q (μm) : écart quadratique moyen.

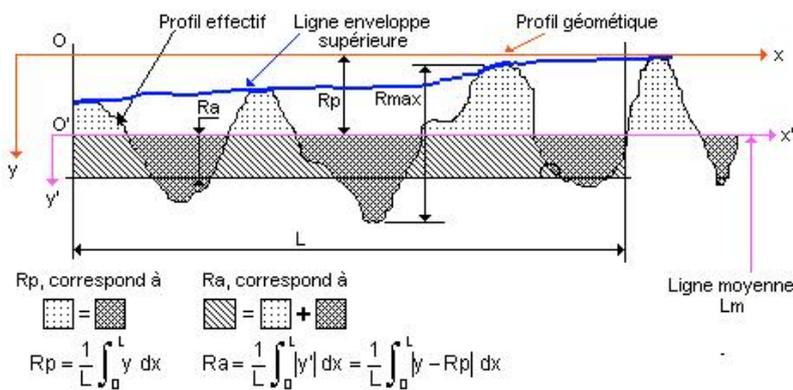


Figure ii-10 - Critères de rugosité permettant de caractériser l'état de surface.

Ces mesures permettent d'étudier l'influence de la refusion sur l'état de surface des revêtements, mais aussi de mesurer les volumes enlevés sur les échantillons après une caractérisation mécanique, afin de déterminer certaines propriétés mécaniques des dépôts. D'autre part, l'étude de la rugosité au fond du sillon, ainsi que la quantification du volume de matière repoussée sont des sources d'informations relatives aux modes d'usure rencontrés.

2.4.3. Diffraction des rayons X

Les analyses ont été conduites à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000. Les paramètres de mesure sont résumés dans le tableau ii-8.

Tableau ii-8 - Paramètres de mesure par diffraction de rayons X.

Mode d'analyse	$\theta/2\theta$
Anti-cathode	Cuivre
Longueur d'onde, K_{α} (nm)	0,1542
Générateur	40 kV, 30 mA
Angle de départ (°)	30
Angle d'arrivée (°)	80
Pas de mesure (°)	0,03
Temps de mesure entre chaque pas (s)	10

Les diffractogrammes ont été réalisés avec un balayage continu de 0,03°/s en 2θ , pour identifier les phases sur une large étendue angulaire. Ces diffractogrammes servent à identifier toutes les phases présentes. L'acquisition en pas à pas à long temps de comptage permet une meilleure statistique de comptage et une meilleure exploitation des phases de faible fraction volumique. La longueur d'onde des rayons X issus de la cible métallique bombardée par les électrons dépend de la nature de celle-ci, ce qui va influencer sur la précision et la qualité des mesures. Parmi les différentes cibles disponibles (Cu, Mo, Cr, Co, Fe, Ag, W), le cuivre ($\lambda_{Cu} = 0,1542$ nm) a été utilisé pour la plupart des analyses diffractométriques, permettant de définir un maximum de raies par rapport au matériau étudié dans cette thèse, à savoir un alliage de nickel.

2.5. Caractérisation mécaniques des dépôts

Pour caractériser certaines propriétés mécaniques des dépôts réalisés, différentes méthodes ont été employées. Ainsi, les analyses ont été réalisées par micro et nanoindentation pour estimer la ténacité, la dureté et les propriétés élastiques des dépôts ; par indentation interfaciale, rayure et test par plot-collé pour déterminer l'adhérence ; et des essais tribologiques ont été conduits pour estimer les mécanismes de dégradation des surfaces.

2.5.1. Evaluation de la dureté et du module d'élasticité (micro et nanoindentation)

La microdureté des dépôts a été mesurée à l'aide de pointes Vickers et Knoop. Les charges utilisées dépendent du volume à étudier. De plus, la dureté Knoop est un indicateur de la cohésion du dépôt, avec des valeurs d'autant plus élevées que la cohésion est forte. La grande diagonale de l'indenteur est disposée parallèlement à l'interface revêtement/substrat et les dimensions des diagonales de l'empreinte sont mesurées avec un microscope optique. Le module d'Young apparent du dépôt est estimé à partir de la relation de Marshall, qui relie le module d'Young apparent du dépôt à la dureté Knoop mesurée, suivant l'équation (II-3) [II-21].

$$E_c = \frac{0,45HK}{b/a} \quad (\text{II-3})$$

Avec, HK : dureté Knoop mesurée (GPa) ; a et b : longueurs des diagonales ($b/a \sim 0,14$) (Figure ii-11).

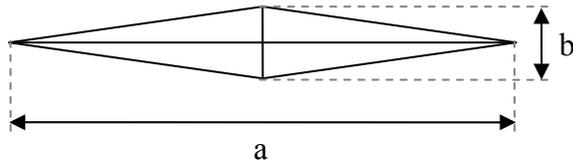


Figure ii-11 - Géométrie de la pointe Knoop : pyramide à base losange, angle au sommet dans le sens de la grande diagonale de $172,30^\circ$, angle transversal de $130,0^\circ$.

La microindentation est un outil de choix pour déterminer la dureté de dépôts épais et présente l'avantage de pouvoir estimer certaines propriétés mécaniques des échantillons. Cependant, ces données ont besoin d'être confirmées par d'autres techniques pour être validées, comme par nanoindentation.

La nanoindentation consiste à réaliser un essai de dureté dont le principe reste conventionnel : une pointe diamant de géométrie connue, supposée rigide pénètre dans un matériau jusqu'à une consigne de charge ou de profondeur [II-22]. Cependant, par rapport à une mesure de microdureté, l'avantage réside dans l'instrumentation des séquences de charge et de décharge en continu. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Nano Indenter[®] XP MTS avec une pointe diamant de type Berkovich (pyramide à base triangulaire). Plusieurs indentations ont été réalisées pour différents échantillons sur un intervalle de charge compris entre 7,5 et 30 mN sur des coupes polies. Comparée aux mesures classiques, la nanoindentation permet d'appréhender le comportement élastique et plastique de l'échantillon. Ces propriétés sont déduites de la courbe charge/déplacement enregistrée lors de l'indentation, avec respectivement une résolution de 75 nN et de 0,01 nm (Figure ii-12).

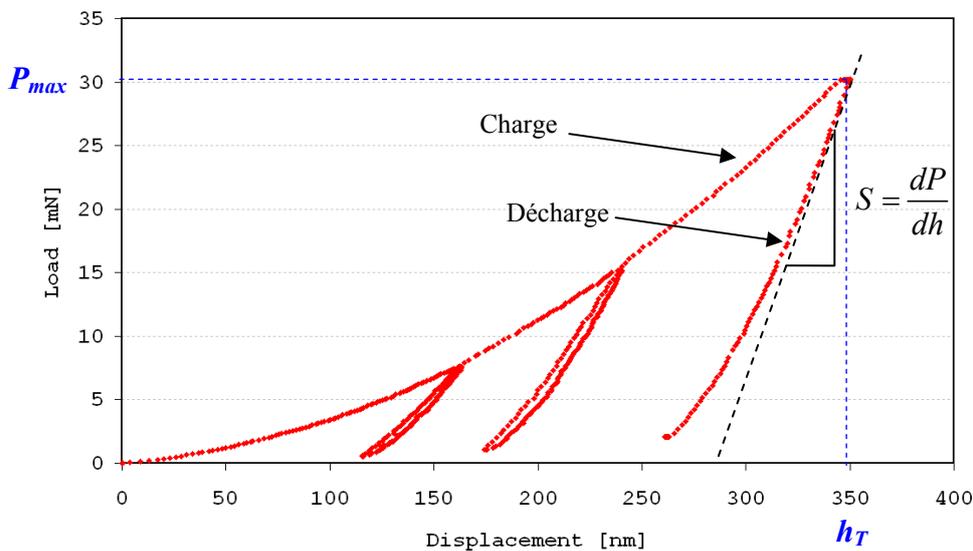


Figure ii-12 - Courbe caractéristique de nanoindentation.

Le module d'Young et la dureté effective sont calculés à partir du modèle d'Oliver et Pharr [II-23]. Ces propriétés sont déduites de la courbe charge/déplacement enregistrée lors de l'indentation qui se compose d'une phase de chargement jusqu'à une consigne de charge (P_{max}) (travail à charge imposée) ou de profondeur (h_T) (travail à profondeur imposée) et d'une phase de décharge. La phase de décharge est caractérisée par la pente de la tangente à la profondeur de pénétration maximale qui représente la raideur de contact (S). Lors de cette phase le retour de la matière est purement élastique [II-24]. La raideur est liée à l'aire projetée du contact (A_c) et au module réduit (E^*), comme l'exprime l'équation (II-4) [II-25], lui-même fonction des

caractéristiques élastiques des surfaces antagonistes, suivant l'équation (II-5). En connaissant les caractéristiques de la pointe ($E_i = 1147$ GPa et $\nu_i = 0,07$) et en calculant A_c et S , il est possible de déterminer le module élastique du matériau. La dureté sous charge peut être également connue par le rapport de la charge sur l'aire projetée de contact.

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \beta \times E^* \times \sqrt{A_c} \quad (\text{II-4})$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_d^2)}{E_d} \quad (\text{II-5})$$

Les propriétés mécaniques, comme la dureté ou le module d'élasticité des dépôts, ne sont pas les seuls paramètres à considérer. Selon la dureté des échantillons, des fissures peuvent se propager dans la couche lors d'un essai tribologique. Il semble important de caractériser la ténacité des revêtements.

2.5.2. Détermination de la ténacité des échantillons

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un microduromètre Testwell, sous une charge de 1 kgf et un temps de maintien de 30 s, afin de bien propager les fissures. L'observation de la surface polie d'un dépôt sur lequel est appliquée une indentation (pointe Vickers) montre généralement quatre fissures aux extrémités de l'empreinte qui se propagent selon les axes des diagonales. Afin, d'obtenir la valeur de la ténacité une fois l'indentation réalisée, plusieurs modèles ont été proposés pour définir aussi bien une énergie de fissuration qu'une ténacité à partir des résultats. Le modèle relatif aux couches dures utilisé est présenté par la relation suivante [II-26] :

$$Kc = \frac{F}{l \times a^{1/2}} \quad (\text{II-6})$$

Avec F , la charge appliquée (N) ; l , la longueur d'une fissure partant d'un coin de l'empreinte (μm) et a , la demi-diagonale de l'empreinte (μm).

Deux types d'essais ont été distingués pour les mesures de ténacité, en fonction des zones testées : soit sur une coupe métallographique, soit sur la surface des dépôts. En effet, il est nécessaire d'effectuer ces essais dans deux plans différents car les dépôts obtenus par projection thermique présentent une anisotropie. Il est donc possible de trouver des valeurs de ténacité différentes dans les deux plans.

L'indentation effectuée, la mesure de la taille des diagonales de l'empreinte et des fissures s'effectue par analyse d'image, à l'aide d'un microscope optique. Pour chaque échantillon, dix indentations ont été réalisées. La valeur de la ténacité calculée sera basée sur la moyenne des demi-diagonales et de la moyenne des fissures mesurées sur chaque empreinte.

2.5.3. Estimation de la cohésion et de l'adhérence des revêtements

Dès lors qu'une étude porte sur la réalisation de dépôts, il est primordial d'estimer leurs adhérences, car sans adhérence, il n'y a pas de dépôt. Il est donc nécessaire de disposer d'un essai d'adhérence fiable pour optimiser les différentes technologies étudiées dans cette thèse. Il existe plusieurs techniques. En projection thermique, l'essai par plot-collé est majoritairement utilisé.

Cependant, cette technique conventionnelle ne s'adaptera pas forcément aux dépôts traités par laser, car leur adhérence ne peut pas toujours être déterminée par cet essai : la colle cède avant le dépôt, en raison de la liaison métallurgique entre le dépôt et le substrat. Il faut alors mettre en pratique d'autres techniques.

2.5.3.1. Tests par plot-collé

Ce test est un essai d'adhérence par traction des revêtements avec une sollicitation globale sur la surface. Les essais d'adhérence par plot-collé ont été réalisés sur les revêtements de NiCrBSi déposés, par différentes techniques, sur des substrats en acier C38 de 10 mm d'épaisseur et 25 mm de diamètre. Les échantillons ont été collés à des contre-plots de 25 mm de diamètre en utilisant de la colle FM 1000. Ces essais ont respecté la norme appliquée aux revêtements projetés [II-27, II-28] (Figure ii-13). La surface des substrats et des contre plots a été rectifiée manuellement avant le collage avec un papier abrasif. Lorsque l'essai par plot-collé est appliqué à une interface rugueuse, les sollicitations locales ne peuvent être considérées comme des contraintes purement normales à l'interface car les interfaces localement obliques subissent nécessairement des contraintes de cisaillement. Les échantillons, plots, contre-plots et colle subissent ensuite un cycle thermique de cuisson (2h, 180°C), sous presse, après 1 h de montée en température. Tous les essais ont été réalisés dans des conditions identiques. Une machine de traction de type ESCOFFIER ESCOTEST a été utilisée pour les essais de traction. Pendant l'essai, la vitesse de la traverse de 1,26 mm/min a offert de meilleurs résultats en test colle [II-27]. Dix essais ont été réalisés par échantillons pour assurer une reproductibilité des résultats et évaluer une moyenne statistique.

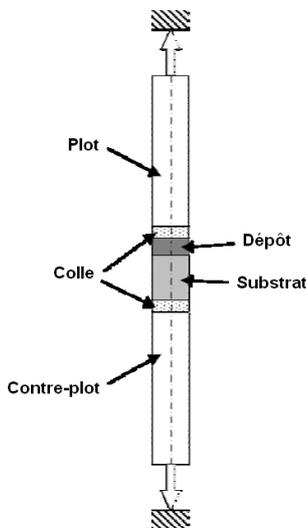


Figure ii-13 - Principe de l'essai par plot-collé.

La contrainte de traction maximale pouvant être appliquée à l'échantillon éprouvé a été limitée à 75 MPa, soit la résistance de la colle en traction, mesurée sur un substrat nu. Il y a donc une limite pour les valeurs d'adhérence obtenues, qui sera pénalisante pour les dépôts traités par laser. Il est nécessaire de réaliser des essais avec d'autres techniques, moins conventionnelles.

2.5.3.2. Essais d'indentation

L'essai d'indentation interfaciale a été proposé pour évaluer l'adhérence de revêtements projetés thermiquement [II-29]. Cet essai peut en effet être utilisé pour obtenir une charge critique d'indentation à l'interface de revêtements. Par ailleurs, pour des revêtements projetés, même si les contraintes résiduelles dues aux effets thermiques ne peuvent pas toujours être totalement éliminées

par recuit [II-30], cet essai permet de montrer que l'adhérence est meilleure lorsque le substrat est normalisé et lorsqu'un traitement de recuit est réalisé [II-29, II-30].

Il s'agit pour cela de mesurer la taille des fissures observées à l'interface en utilisant un modèle analytique développé par Chicot *et al.* [II-31] (Figure ii-14). Les indentations sont réalisées à différentes charges avec un temps de maintien d'une minute à l'interface. Une diagonale de l'indenteur est alignée parallèlement à l'interface. Après l'essai, si une fissure apparaît, sa longueur, a (μm) est mise en relation avec la charge critique appliquée, F_c (N). Il est alors possible de calculer la ténacité à l'interface, K ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) avec l'équation (II-7), où le rapport (E/H) , défini par l'équation (II-8), caractérise le comportement du système dépôt/substrat, avec E (GPa) le module d'élasticité et H (GPa) la dureté (I = interface ; S = substrat ; C = dépôt). Une série de cinq indentations représentative est réalisée pour déterminer la taille moyenne des fissures créées.

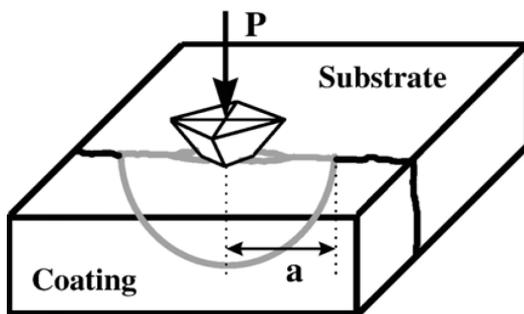


Figure ii-14 - Principe de l'essai d'indentation interfaciale [II-31].

$$K = 0,015 \frac{F}{a^{3/2}} \times \left(\frac{E}{H} \right)_I^{1/2} \quad (\text{II-7})$$

$$\left(\frac{E}{H} \right)_I = \frac{\left(\frac{E}{H} \right)_S^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_S}{H_C} \right)} + \frac{\left(\frac{E}{H} \right)_C^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_C}{H_S} \right)} \quad (\text{II-8})$$

Ce test d'indentation à l'interface est local, d'où la nécessité d'adopter une troisième technique, avec un déplacement de l'indenteur.

2.5.3.3. Tests de rayures

Des essais de rayure peuvent être employés pour déterminer l'adhérence de dépôts épais. Cependant, contrairement aux couches minces, où l'essai est réalisé sur la surface, avec une charge incrémentale, jusqu'à observer une charge critique, l'essai est ici réalisé sur une coupe métallographique à charge constante, car la forte épaisseur du dépôt peut limiter l'observation d'une charge critique en surface. Cette méthode a été développée par Lopez *et al.* [II-32] et également étudiée par Nohava *et al.* [II-33]. L'échantillon est enrobé dans une résine puis préparé mécaniquement jusqu'à atteindre une rugosité de surface d'environ $R_a = 0,2 \mu\text{m}$. Les essais sont réalisés à charge comprises entre 10 et 150 N à une vitesse de 2,5 mm/min avec un indenteur diamant Rockwell C de 200 μm de rayon et un indenteur Vickers, permettant une comparaison plus fine aux faibles charges ainsi que pour les échantillons présentant des valeurs similaires. L'indenteur raye l'échantillon à charge constante en partant du substrat jusqu'à la résine et laisse ainsi deux cônes : à l'interface substrat/dépôt et dépôt/résine (Figure ii-15). Cet essai est répété à

plusieurs charges et l'aire des deux cônes est déterminée. Le cône situé à l'interface substrat/dépôt renseigne sur l'adhérence de l'échantillon. En outre, cet essai permet également de mesurer la cohésion des échantillons en mesurant l'aire du cône à l'interface dépôt/résine.

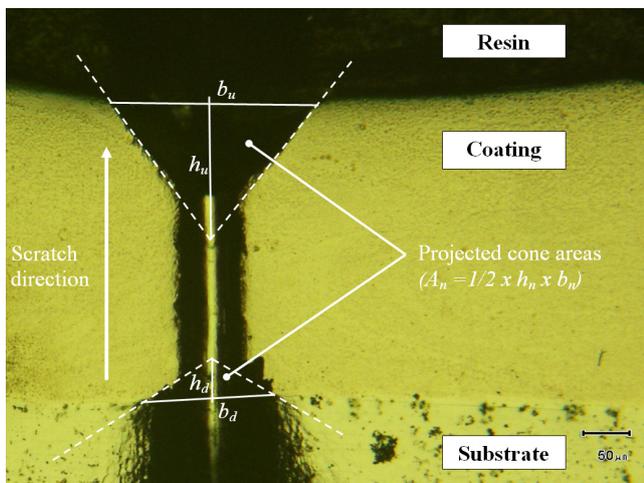


Figure ii-15 - Principe de l'essai de rayure permettant de déterminer l'adhérence et la cohésion des dépôts.

Une fois l'adhérence et les propriétés mécaniques estimées, les phénomènes de macro-usure relatifs aux revêtements étudiés peuvent être abordés.

2.5.4. Essais tribologiques

Les coefficients de frottement des échantillons ont été mesurés à l'aide d'un tribomètre de type bille/disque CSM Instruments. Différentes billes ($\varnothing = 6$ mm) ont été utilisées et leurs propriétés mécaniques sont présentées dans le tableau ii-9. La charge normale appliquée sur l'échantillon est comprise entre 1 et 7 N. Les essais ont été réalisés sans lubrification, à pression atmosphérique et température ambiante ($T \sim 23^\circ\text{C}$). Les substrats revêtus pour la réalisation des essais sont des pions en acier bas carbone ($\varnothing = 25$ mm). Avant l'essai de frottement, la surface des échantillons a été rectifiée, pré-polie avec du papier abrasif SiC (jusqu'à P1200), avant un polissage de finition (P2400). L'état de surface spéculaire n'est pas souhaité ici, car sinon, cela favorise l'adhésion. Ces opérations ont été effectuées avec une polisseuse automatique pour assurer la reproductibilité des essais. Ensuite, les échantillons ont été placés dans un bac à ultrasons puis nettoyés à l'éthanol et séchés au séchoir électrique. La surface des échantillons et des billes a été nettoyée à l'éthanol juste avant les essais. La distance tout comme la vitesse de frottement variaient suivant les essais. Lorsque cela ne sera pas précisé dans les résultats, les essais sont conduits avec $F = 2\text{N}$, $v = 50\text{cm/s}$, $d = 10$ km.

Tableau ii-9 - Propriétés mécaniques des partenaires de friction.

	100Cr6	WC-Co
Résistance à la traction (MPa)	325	550
Limite d'élasticité (MPa)	295	420
Module d'élasticité (MPa)	205	290
Coefficient de Poisson	0,3	0,22
Dureté (GPa)	7,0	15,2
Densité (g/cm^3)	7,833	14,91

La relation entre les propriétés mécaniques telles que le module élastique et les propriétés tribologiques est décrite par le modèle de Hertz [II-34, II-35] relatif à un contact sphère/plan (Figure ii-16). Ce modèle prévoit l'amplitude des déformations, connaissant le module élastique du

matériau étudié. En outre, la théorie de Hertz permet de définir analytiquement les variations de la pression maximale, les demi-longueurs et la largeur de l'aire de contact en fonction de la géométrie du contact.

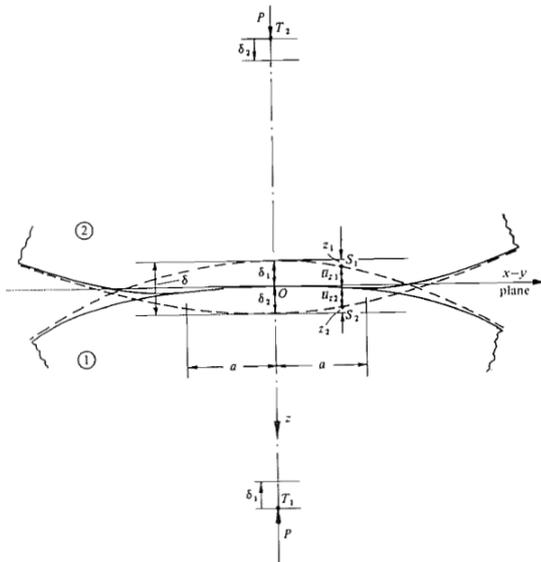


Figure ii-16 - Paramètres définis par Hertz [II-35].

L'équation (II-9) donne le module d'élasticité composite, E^* (Pa) où E_1 et E_2 sont les modules d'Young du dépôt et de la bille respectivement et ν_1 et ν_2 sont leurs coefficients de Poisson. Le rayon de contact est donné par l'équation (II-10), où P (N) est la charge normale et R (m) le rayon du contact. La pression maximum au centre du contact, Pm (Pa) est déterminée par l'équation (II-11) et la profondeur de pénétration, δ (m) est obtenue par l'équation (II-12).

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (\text{II-9})$$

$$a = \left(\frac{3PR}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (\text{II-10})$$

$$Pm = \frac{3.P}{2\pi.a^2} \quad (\text{II-11})$$

$$\delta = \left(\frac{9.P^2}{16.R.E^{*2}} \right)^{1/3} \quad (\text{II-12})$$

La profondeur à laquelle les contraintes de cisaillement sont les plus élevées, Ph (m) est déterminée par l'équation (II-13) et la contrainte de cisaillement maximale en ce point, τh (Pa) par l'équation (II-14) pour un contact en roulement pur ou un contact statique. Pour un contact glissant, on obtient le cisaillement maximal en surface. La limite élastique apparaît lorsque τh est égale à la moitié de la limite élastique du matériau [II-35].

$$Ph = 0,638 \times a \quad (\text{II-13})$$

$$\tau h = \frac{1}{3} \times Pm \quad (\text{II-14})$$

Suite à la réalisation d'un essai tribologique, il est possible en étudiant le sillon usé d'estimer le volume de matière usé. Ainsi, le modèle proposé par Archard permet de calculer le taux d'usure de l'échantillon, équation (II-15) [II-36].

$$K = \frac{V}{F \times S} \quad (\text{II-15})$$

Avec : V , volume usé (mm^3) ; F , charge appliquée (N) et S , déplacement total (m).

Les caractérisations mécaniques réalisées présentent un intérêt incontestable pour estimer certaines performances des dépôts. En outre, leurs propriétés chimiques sont également à déterminer pour compléter leur évaluation.

2.6. Caractérisation chimiques des dépôts

Les différentes technologies de déposition étudiées dans cette thèse conduisent à des dépôts aux structures très différentes. Afin de comparer chaque technologie, différentes caractérisations chimiques ont été menées, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.

2.6.1. Tests de corrosion en brouillard salin

Les essais en brouillard salin neutre ont été réalisés conformément à la norme [II-37], imposant l'appareillage, le réactif et le mode opératoire des essais. Ils permettent d'évaluer la résistance à la corrosion des dépôts et leur capacité de protection contre la corrosion. Ces essais sévères sont particulièrement utiles pour détecter les discontinuités de certains défauts (porosités...), notamment pour les dépôts réalisés en projection thermique. Les principaux paramètres sont présentés dans le tableau ii-10. La norme n'impose aucune règle quant aux dimensions des éprouvettes, aux périodes d'exposition d'un échantillon particulier, aux taux de dégradation tolérés ou à l'interprétation des résultats.

Tableau ii-10 - Principaux paramètres des essais en brouillard salin neutre.

Température (°C)	35 ± 2
Teneur en NaCl (g/L)	50 ± 5
pH	6 - 7,2

Par ailleurs, afin d'étudier la performance des dépôts en tribocorrosion, certains échantillons ont été placés en brouillard salin pour réaliser un vieillissement contrôlé. Ce vieillissement a pour but d'obtenir rapidement des échantillons dans un état de corrosion avancé pour en étudier la tenue à l'usure (tribocorrosion). Ce test n'est pas le plus efficace pour certains revêtements, comme les tôles revêtues de zinc par électrolyse, mais il présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et semble tout à fait adapté pour un alliage de nickel [II-38]. Les échantillons sélectionnés ont été polis sur papier SiC jusqu'au grade 2400 avant d'être placés dans l'enceinte durant 200, 400, 800 et 1200h.

2.6.2. Essais potentiodynamiques

Un potentiostat équipé d'une cellule conventionnelle a été utilisé pour toutes les mesures électrochimiques. L'électrode auxiliaire (Pt) est utilisée pour permettre la circulation du courant dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence (saturée au calomel). Cette dernière sert uniquement à mesurer les variations de potentiel car elle reste à un potentiel fixe grâce à une concentration maintenue constante en ions en son sein. Le dépôt réalisé sur un substrat en acier C38 constitue l'électrode de travail. Un fil en cuivre est brasé au substrat, puis l'ensemble est enrobé dans une résine isolante pour ne laisser en contact avec la solution que la surface externe du dépôt.

Des essais ont été réalisés sur différentes surfaces, brutes de projection ou traitées par laser et sur des dépôts de chrome dur, pour évaluer le comportement à la corrosion des différents dépôts. Pour les essais, différents électrolytes ont été utilisés, d'une part une solution de NaCl à 3,5% en masse et d'autre part, une solution de H₂SO₄ à 1,5 mol/L. Des courbes potentiodynamiques de polarisation ont été réalisées, après un temps de stabilisation du circuit de polarisation de 15 minutes à $E = -0,3$ V/ECS. Le potentiel évolue dans la direction anodique à une fréquence de balayage de 0,25 mV/s jusqu'à ce que la densité de courant ait atteint une valeur limite arbitrairement réglée à 0,25 mA/cm². Quand cette valeur a été atteinte, un cycle inverse suit.

2.6.3. Mesures d'impédance électrochimique

La porosité des dépôts réalisés par projection thermique est une donnée connue. En revanche, si les dépôts traités par rechargement laser sont non poreux, il n'en sera pas forcément de même pour les dépôts traités par refusion laser *in situ*. Même si cette porosité reste difficilement quantifiable, en cas d'immersion dans un liquide conducteur, elle devient un élément conducteur plutôt qu'un manque de matière. La conduction du courant s'effectue par migration d'ions dans le liquide, ce qui rend possible la caractérisation de la porosité, de l'électrolyte et du dépôt.

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées dans une solution de NaCl à 3,5% en masse, en appliquant une tension continue de 5mV et une tension alternative de 3,54 mV_{rms}, à une fréquence de balayage entre 100 kHz et 10 MHz, en mesurant un total de dix points par unité logarithmique. L'électrode de référence est une électrode saturée de calomel, la contre électrode est en platine, et le dépôt, enrobé dans une résine isolante, constitue l'électrode de travail.

Un potentiostat fournit un courant sinusoïdal $I = I_0 \sin(\omega t)$ entre l'électrode de travail (substrat revêtu) et l'électrode auxiliaire (Pt). Un analyseur de fréquence mesure la réponse du système, la tension sinusoïdale $U = U_0 \sin(\omega t + \Phi)$ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (électrode au calomel saturé, ECS). L'impédance est la fonction de transfert Z définie par le rapport $Z = U/I$ et peut être représentée par un nombre complexe de module $|Z|$ et de phase Φ : $Z = |Z|e^{j\Phi} = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$ [II-39], où $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ représentent les parties réelle et imaginaire de l'impédance.

La représentation de Nyquist précise l'impédance dans le plan complexe $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ tandis que la représentation de Bode représente l'impédance dans le plan $|Z| = f(F)$. Le logiciel ZSimpWin a été utilisé pour déterminer les circuits électroniques équivalents aux cellules. Le choix de ce circuit est justifié par les différentes interprétations physiques du circuit.

2.7. Conclusions du chapitre 2

Les différents moyens mis en œuvre dans cette thèse ont été présentés. L'objectif est de réaliser des dépôts présentant un bilan environnemental limité. Pour cette évaluation, une analyse du cycle de vie des traitements de surfaces sera réalisée. Cependant, ces dépôts doivent également présenter des performances techniques adaptées à une substitution des dépôts de chrome dur. Ainsi, une large caractérisation des revêtements réalisés par voie sèche sera conduite, aussi bien sur les aspects thermiques, microstructuraux et physico-chimiques, que sur les résistances mécaniques et chimiques. Ces caractérisations ont pour but d'évaluer les différentes technologies par rapport aux dépôts électrolytiques de chrome dur. Une attention particulière sera accordée au procédé de refusion *in situ*.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [II-1] PRé Consultants, bv Plotterweg 12, 3821 BB Amersfoort The Netherlands, www.pre.nl.
- [II-2] ISO14040 - Management environnemental. Analyse du cycle de vie. Principes et cadre, 2006.
- [II-3] ISO14044 - Management environnemental. Analyse du cycle de vie. Exigences et lignes directrices, 2006.
- [II-4] O. Jolliet, M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer, R. Rosenbaum, IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology, *International Journal of Life Cycle Assessment* 6 (2003) 324-330.
- [II-5] A. Tukker, Life cycle assessment as a tool in environmental impact assessment, *Environmental Impact Assessment Review* 20 (2000) 435-456.
- [II-6] M. Goedkoop, R. Spriensma, The Eco-indicator 99: A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. A Methodology Report. 3rd Ed, PRé Consultants, Amersfoort (NL), 2001.
- [II-7] T. Mettier. Der Vergleich von Schutzguetern - Ausgewahlte Resultate einer Panel-Befragung. Proceedings of the Ansaetze zum Vergleich von Umweltschaeden, Nachbearbeitung des 9. Diskussionsforums Oekobilanzen, ETH Zürich, Switzerland, Hofstetter P., Mettier T., Tietje O. Eds (1998).
- [II-8] <http://www.iarc.fr/>, consulté le 12/04/08.
- [II-9] J.M. Samet, M.C. Marbury, J.D. Spengler, Respiratory effects of indoor air pollution, *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 79 (1987) 685-700.
- [II-10] B.M. Coldiron, Thinning of the ozone layer: Facts and consequences, *Journal of the American Academy of Dermatology* 27 (1992) 653-662.
- [II-11] F. Urbach, Ultraviolet radiation and skin cancer in man, *Preventive Medicine* 9 (1980) 227-230.
- [II-12] D.S. Kim, K. Mizuno, S. Kobayashi, Analysis of land-use change system using the species competition concept, *Landscape and Urban Planning* 58 (2002) 181-200.
- [II-13] M. Canel, P. Missal, Extraction of solid fuels with sub and supercritical water, *Fuel* 73 (1994) 1776-1780.

- [II-14] A. Conde, F. Zubiri, J. de Damborenea, Cladding of Ni-Cr-B-Si coatings with a high power diode laser, *Materials Science and Engineering A* 334 (2002) 233-238.
- [II-15] A.A. Syed, A. Denoirjean, P. Fauchais, J.C. Labbe, On the oxidation of stainless steel particles in the plasma jet, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4368-4382.
- [II-16] L. Zhao, E. Lugscheider, Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings, *Surface and Coatings Technology* 162 (2003) 6-10.
- [II-17] W. Herschel, Experiments on the solar, and on the terrestrial rays that occasion heat ; with a comparative view of the laws to which light and heat, or rather the rays which occasion them, are subject, in order to determine whether they are the same, or different, *Philosophical Transactions* 45 (1800) 293-326.
- [II-18] J.M. Coulson, J.F. Richardson, J.R. Backhurst, J.H. Harker, *Chemical Engineering Volume 1: Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer*, sixth edition, Butterworth-Heinemann (1999).
- [II-19] J. Cohen Sabban, Mesures physiques : l'optique accélère le contrôle d'états de surface, *Mesure* 719 (1999) 85-90.
- [II-20] D. Vaissière, Métrologie tridimensionnelle des états de surface par microscopie confocale à champ étendu. Thèse de l'Université de Strasbourg (ULP) - INSA de Strasbourg (2003).
- [II-21] D.B. Marshall, T. Noma, A.G. Evans, A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements, *Journal of American Ceramic Society* 65 (1982) 175-176.
- [II-22] H. Pelletier, Caractérisation de l'état mécanique de la surface d'un alliage métallique par la technique d'indentation instrumentée, *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 29 (2004) 47-59.
- [II-23] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1583.
- [II-24] J.L. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini, G. Meille, Vickers indentation Curves of Magnesium Oxide (MgO), *Journal of Tribology* 106 (1984) 43-48.
- [II-25] I.N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *International Journal of Engineering Science* 3 (1965) 47-57.
- [II-26] A.G. Evans, E.A. Charles, Fracture toughness determinations by indentation, *Journal of American Ceramic Society* 59 (1987) 371-372.
- [II-27] ASTM C633-01. Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings (2008).
- [II-28] NF EN 582 Projection thermique. Mesure de l'adhérence par essai de traction.
- [II-29] G. Marot, J. Lesage, P. Démarécaux, M. Hadad, S. Siegmann, M.H. Staia, Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2080-2085.
- [II-30] J. Lesage, M.H. Staia, D. Chicot, C. Godoy, P.E.V. De Miranda, Effect of thermal treatments on adhesive properties of a NiCr thermal sprayed coating, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 681-686.
- [II-31] D. Chicot, P. Démarécaux, J. Lesage, Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests, *Thin Solid Films* 283 (1996) 151-157.
- [II-32] E. Lopez, F. Beltzung, G. Zambelli, Measurement of cohesion and adhesion strengths in alumina coatings produced by plasma spraying, *Journal of Materials Science Letters* 8 (1989) 346-348.
- [II-33] J. Nohava, B. Bonferroni, G. Bolelli, L. Lusvardi. New indentation and scratch methods for characterization of thermal sprayed coatings. *Proceedings of the 4th RIPT, Lille* (2009).
- [II-34] A.C. Fischer-Cripps, *Introduction to Contact Mechanics*, Second Edition, Springer (2007).

- [II-35] K.L. Johnson, Contact Mechanics, Cambridge University Press (1987).
- [II-36] J.F. Archard, Contact and Rubbing of Flat Surfaces, Journal of Applied Physics 24 (1953) 981-988.
- [II-37] ASTM B117. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus (1997).
- [II-38] D. Massinon, Etat des connaissances sur les essais de corrosion accélérés utilisés dans l'industrie automobile, La Revue de Métallurgie (1989) 513-522.
- [II-39] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Editors, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, 2nd Ed, Wiley (2005).

Chapitre 3 - Analyse de Cycle de Vie des dépôts

3.1. ACV appliquée aux traitements de surface par voie sèche.....	105
3.2. Inventaire des ressources consommées pour la réalisation des dépôts.....	105
3.2.1. Synthèse des éléments chimiques et des consommations énergétiques nécessaires à la mise en forme du substrat.....	106
3.2.2. Synthèse des éléments chimiques utilisés et des ressources énergétiques consommées pour la réalisation du dépôt électrolytique de chrome dur.....	106
3.2.3. Synthèse des éléments chimiques utilisés et des ressources énergétiques consommées pour la réalisation des dépôts par voie sèche.....	110
3.3. Bilan du cycle de vie et interprétation des résultats.....	126
3.3.1. Comparaison des procédés de traitements de surface par voie sèche.....	126
3.3.2. Comparaison des procédés de traitements de surface par voie sèche avec le dépôt électrolytique de chrome dur.....	130
3.3.3. Comparaison des procédés de refusion appliqués au cas de l'alliage auto-fondant NiCrBSi.....	132
3.3.4. Cas particuliers de la refusion laser <i>in situ</i>	135
3.4. Conclusion intermédiaire : synthèse relative à l'aspect environnemental des matériaux utilisés dans cette étude.....	137
Références bibliographiques du chapitre 3.....	138

3.1. ACV appliquée aux traitements de surface par voie sèche

L'ACV comprend la compilation, l'évaluation des entrants et des sortants et l'estimation des impacts environnementaux potentiels d'un système assurant diverses fonctions tout au long de son cycle de vie. De ce fait cet outil peut s'adapter à l'ensemble des processus se rapportant à des procédés pouvant satisfaire plusieurs fonctions. Dans le cas des procédés par voie sèche, la fonction « réalisation d'un dépôt épais », nécessite de définir les objectifs de l'étude qui s'y rapportent. Ici il s'agira par exemple de faire varier certains paramètres lors de la réalisation des dépôts, pour en évaluer les conséquences sur leurs performances et sur leur durée de vie. La fonction est ensuite quantifiée au moyen d'une unité fonctionnelle (U.F.), qui, dans cette étude, a pour nomenclature « réalisation d'un dépôt de 350 μm d'épaisseur sur une surface de 490 mm^2 par voie sèche ». Le cycle de vie associé comprend tous les processus de production, d'utilisation, de démantèlement et d'élimination des déchets, qui se rapportent à cette réalisation dans une approche du « berceau à la tombe ».

L'analyse de l'inventaire consiste à évaluer les quantités de matières et d'énergie entrant et sortant du système étudié et cela généralement pour différents scénarios, selon les objectifs fixés. Afin de pouvoir interpréter les résultats d'inventaire, les quantités sont transformées par l'intermédiaire d'un éco-indicateur en impacts environnementaux potentiels, relatifs à toutes les catégories d'impacts, compte tenu de l'état des connaissances par rapport à un processus particulier. Les impacts sont potentiels car ils sont calculés dans des conditions simulées selon des modèles de caractérisation standardisés, les flux de matière et d'énergie n'ayant pas de relation causale continue, dans l'espace et le temps, avec l'unité fonctionnelle.

Suite à l'étude bibliographique, l'ACV concernera les principaux matériaux candidats à la substitution du chrome dur dans des dépôts métalliques ou composites WC-Co, les alliages Tribaloy[®], Cr_2C_3 -NiCr. Différents types de carbure de tungstène peuvent exister dans une matrice métallique de cobalt selon le taux de cobalt. Dans cette thèse, par abus de langage, le terme WC-Co désignera toujours WC-12Co. De même, parmi les différents types d'alliages Tribaloy[®] existants (T-400, T-800, T-900), seul l'alliage Tribaloy[®] T-400 sera considéré pour l'analyse environnementale sous l'appellation Tribaloy[®]. Mais l'ACV visera aussi des matériaux offrant d'autres possibilités de remplacement telles que les aciers inoxydables pour des applications nécessitant une protection contre la corrosion et l'alliage NiCrBSi pour des applications nécessitant une protection contre l'usure et la corrosion.

3.2. Inventaire des ressources consommées pour la réalisation des dépôts

Dans tous les cas de figures, l'inventaire est réalisé dans une zone limitée par la frontière de l'étude (Figure iii-2, § 3.2.3.). Qu'il s'agisse de la réalisation du dépôt par voie électrolytique ou par voie sèche, cette frontière est rigoureusement la même, en considérant les impacts de l'extraction des minerais jusqu'à la fin de vie des dépôts. Cependant, certaines consommations de ressources sont propres à une seule technologie. Par exemple, il n'y a pas d'étape de préparation de la surface dans le cas du rechargement laser. C'est pourquoi la frontière sera rappelée pour chaque technologie. Les données pour les dépôts électrolytiques de chrome dur sont obtenues à partir de la littérature tandis que les consommations (matériaux, énergie,...) et rejets des procédés par voie

sèche correspondent à des valeurs relevées lors de la réalisation des dépôts, sauf indications contraires.

3.2.1. Synthèse des éléments chimiques et des consommations énergétiques nécessaires à la mise en forme du substrat

Le substrat en acier AFNOR C38 étant le même pour les différents dépôts qui vont être testés, il est inutile de le comptabiliser dans le bilan environnemental qui va essentiellement prendre en compte le dépôt. Toutefois, dans cette étude, les substrats sont initialement sous forme de barres ($\varnothing = 25$ mm). Une tronçonneuse est donc utilisée pour obtenir des pions ($e = 10$ mm) et ses données énergétiques (1,5 kW ; 400 V et 50 Hz) sont considérées dans le cycle de vie des dépôts. La préparation du substrat avant dépôt sera également prise en compte.

3.2.2. Synthèse des éléments chimiques utilisés et des ressources énergétiques consommées pour la réalisation du dépôt électrolytique de chrome dur

Un traitement de surface par voie électrolytique est constitué de plusieurs étapes et les ateliers de chromage comportent une longue suite de cuves, correspondant soit à des bains de prétraitement, de traitement ou de rinçage. La figure iii-1 illustre les différentes étapes de la gamme électrolytique à considérer pour établir le bilan environnemental de ce procédé.

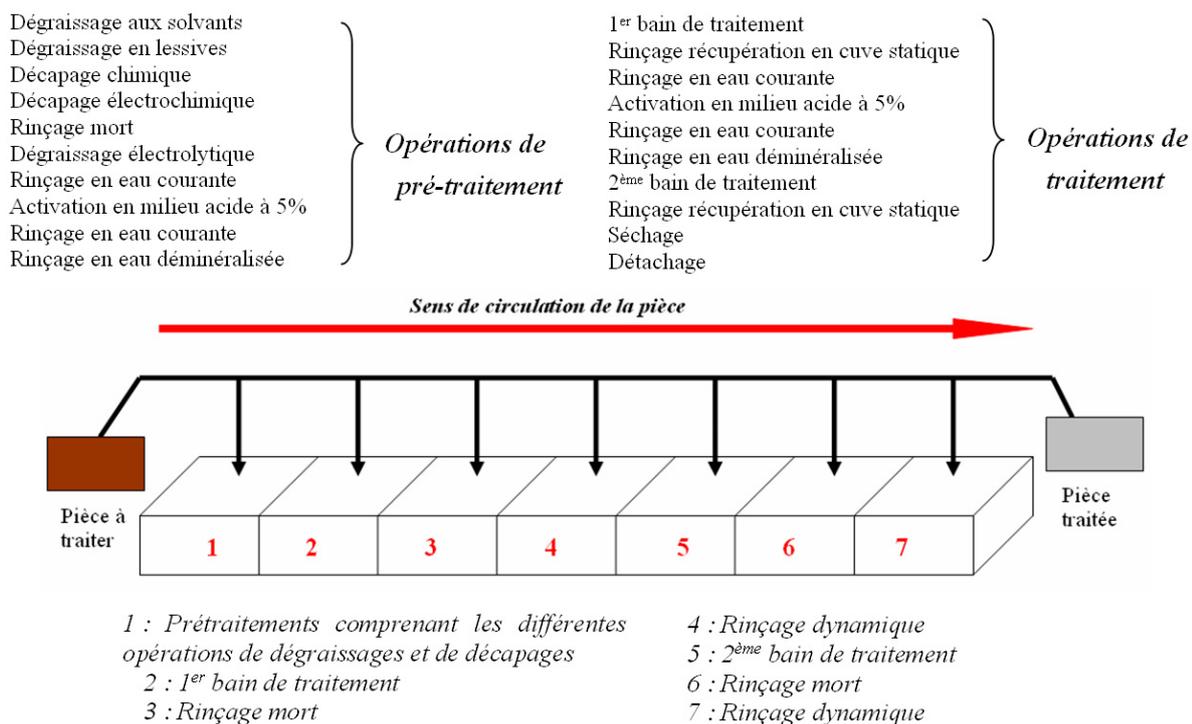


Figure iii-1 - Illustration schématique du déroulement de l'opération de chromage électrolytique.

3.2.2.1. Prétraitement de la surface avant dépôt électrolytique

Un dépôt électrolytique nécessite impérativement une surface parfaitement propre pour assurer la nucléation. Pour cela les surfaces à traiter doivent subir plusieurs opérations de dégraissage et de décapage. Les opérations de dégraissage ont pour but d'éliminer les corps gras et les particules présentes sur la surface. Il faut distinguer deux types de dégraissage : le pré-

dégraissage aux solvants ou chimique et le dégraissage électrolytique. Le dégraissage chimique se réalise en trois étapes chimiques, saponification, émulsification, défloculation. Alors que le dégraissage électrolytique utilise l'effet mécanique des bulles d'hydrogène ou d'oxygène pour décoller les traces de graisse restantes.

Les décapages chimiques ou électrolytiques ont pour objectif d'éliminer la couche d'oxyde et toutes autres substances présentes sur la surface à traiter. Ces décapages consistent à mettre en solution les substances à éliminer et sont généralement réalisés à partir de solutions de phosphates et de carbonates. Pendant cette étape, des émissions sont produites en raison de la génération de gaz (H_2 , O_2). La consommation d'eau est considérée comme égale à 8 L/m² comme le recommande la réglementation française [III-1], ce qui a également été préconisé dans cette thèse.

Les données sur toutes les consommations d'énergies et de substances chimiques, tout comme les émissions sont issues de la littérature et sont moyennées pour être plus proches de la réalité. Durant ce traitement, il est estimé industriellement que la part d'impuretés formées par chaque électrolyte, représente sur la pièce traitée moins de 10% de sa superficie [III-2]. Toutes les consommations sont présentées dans le tableau iii-1 pour le dégraissage du substrat et le tableau iii-2 pour son activation.

Tableau iii-1 - Paramètres utilisés pour dégraisser les surfaces avant chromage [III-1].

NaOH (g/L)	10
NaOH utilisé (g/F.U.)	$1,38 \times 10^{-3}$
Na ₂ CO ₃ (g/L)	40
Na ₂ CO ₃ utilisé (g/F.U.)	$5,057 \times 10^{-3}$
Na ₅ P ₃ O ₁₀ (g/L)	25
Na ₅ P ₃ O ₁₀ utilisé (g/F.U.)	$3,161 \times 10^{-3}$
Na ₃ PO ₄ (g/L)	25
Na ₃ PO ₄ utilisé (g/F.U.)	$3,142 \times 10^{-3}$
Anode	Fe
Température (°C)	90
Densité de courant (A/dm ²)	4
Temps de traitement (s)	120
Consommation d'électricité (kWh/F.U.)	$6,383 \times 10^{-5}$
Eaux de rinçage (L/F.U.)	$3,977 \times 10^{-3}$
Emissions dans l'air (g/F.U.)	$6,367 \times 10^{-6}$

Il est en effet nécessaire d'activer ensuite la surface du substrat pour que le dépôt puisse adhérer. Le but de cette étape est d'éliminer par un léger décapage la couche passive apparue lors des opérations précédentes. Cette opération d'activation se fait au dernier moment en plongeant la pièce dans un acide dont l'anion principal est le même que celui qui est majoritaire dans le bain de chromage pour minimiser le rinçage et réaliser des économies d'eau. La méthode la plus répandue est l'attaque anodique sulfurique, dont les paramètres sont présentés dans le tableau iii-2.

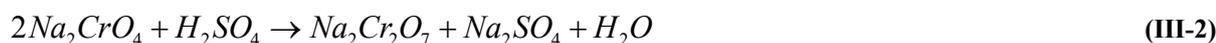
Tableau iii-2 - Paramètres utilisés pour activer les surfaces avant chromage [III-1].

Temps (s)	60
H ₂ SO ₄ (g/L)	0,2
H ₂ SO ₄ (g/F.U.)	$4,419 \times 10^{-5}$
Température (°C)	50
Densité de courant (A/dm ²)	25
Anode	Pb
Electricité (kWh/F.U.)	$2,062 \times 10^{-4}$
Eaux de rinçage (L)	$3,977 \times 10^{-3}$

Enfin, les dépôts de chrome dur sont très dépendants de l'état de surface du substrat, ils peuvent amplifier les rugosités du substrat. Pour limiter ce phénomène, il faut rectifier la surface avant le dépôt. Le plus simple dans ce cas consiste à rajouter un bain de polissage électrolytique dont les consommations sont prises en compte.

3.2.2.2. Réalisation du dépôt et recyclage des bains

Le produit de base des bains de chromage est le trioxyde de chrome CrO_3 , soluble dans l'eau sous forme d'acide chromique, qui contient un ou plusieurs anions catalytiques et qui sera à l'origine de la formation du chrome hexavalent. CrO_3 est produit à partir de la chromite (FeCr_2O_4), dont les réserves mondiales ont été estimées à 2700 millions de tonnes, principalement situées en Afrique du Sud. Sur plus de 100 000 tonnes consommées mondialement, 38% sont destinées à l'industrie du traitement de surface. Une calcination est effectuée à haute température par le carbonate de sodium sous courant d'oxygène suivant l'équation (III-1), avec conversion par acidification en dichromate suivant l'équation (III-2).



CrO_3 s'obtient à partir du dichromate par l'équation (III-3) avec l'acide sulfurique, ou par conversion électrolytique. Par électrolyse d'une solution de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en présence d'une membrane échangeuse d'ions, les ions sodium Na^+ migrent dans le compartiment cathodique alors que les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ restent dans le compartiment anodique. Le trioxyde de chrome est ensuite cristallisé au fur et à mesure en extrayant la solution anodique. La formulation classique pour réaliser un dépôt de chrome dur nécessite l'utilisation de CrO_3 comme source de chrome et des ions sulfates (SO_4^{2-}) sous forme d'acide sulfurique, comme anions catalytiques. La concentration en ions sulfates est contrôlée précisément par rapport à la concentration de CrO_3 avec un rapport CrO_3/SO_4 de 100/1.

En fonctionnement, la solution de chromage se charge en impuretés, généralement issues de l'attaque du substrat en cours de traitement et l'accroissement de ces impuretés dans le bain de chromage dégrade les conditions d'électrolyse comme les caractéristiques du bain (augmentation de la résistivité du bain, perte de pouvoir de pénétration, diminution des qualités intrinsèques du dépôt...). Une règle empirique prévoit que la somme des concentrations de toutes les impuretés, considérés comme des cations métalliques, ne doit pas dépasser 15 g/L [III-3]. Il est donc indispensable de modifier le bain utilisé en changeant tout ou partie du bain utilisé, solution coûteuse et très dommageable pour l'environnement. Deux méthodes, fonctionnant en continu sur les cuves de chromage, sont essentiellement utilisées pour recycler les solutions d'acide chromique : l'utilisation de résines échangeuses d'ions et une méthode électrochimique utilisant des compartiments séparés anodiques et cathodiques pour conserver la séparation réalisée par le champ électrique. Cependant, il y a généralement oxydation du Cr(III) en Cr(VI) dans le compartiment anodique rendant ce processus impactant pour l'environnement. Le tableau iii-3 recense les consommations nécessaires à la réalisation du dépôt électrolytique qui vont permettre de modéliser les impacts du procédé.

Tableau iii-3 - Consommations nécessaires à la réalisation du dépôt de chrome dur [III-1].

FeCr ₂ O ₄ (kg/F.U.)	2,62
Na ₂ CO ₃ (kg/F.U.)	0,98
Transport (tkm)	7,6
H ₂ SO ₄ (kg/F.U.)	1,03
Energie (MJ)	6,78 x 10 ⁻¹
Ressources fossiles (MJ)	4,38 x 10 ⁻²
H ₂ CrO ₄ (g/L)	225 - 375
H ₂ SO ₄ (g/L)	2,25 - 3,75
Anode	Pb - Sn (7%)
Rapport anode/cathode	2/1
Densité de courant (A/m ²)	1600 - 6500
Température (°C)	60
Taux de déposition (%)	15
Taux de déposition (µm/min)	0,08 - 0,30
Cr déposé (µm/min/F.U.)	1,026 x 10 ⁻⁴
Temps de déposition (min/F.U.)	6,265 x 10 ⁻¹
Emissions de Cr(VI) dans l'air (kg/F.U.)	1,966 x 10 ⁻⁴
Emissions de Cr(VI) dans le sol (g/F.U.)	6,481 x 10 ⁻³

D'autres étapes sont à considérer, car le recyclage des bains (Tableau iii-4) est une étape complexe et le traitement des émissions atmosphériques et des rejets aqueux constitue un point critique, du fait de la présence de Cr(VI). Au cours de l'électrolyse, une grande quantité de gaz est dégagée (O₂ à l'anode et H₂ à la cathode), entraînant la solution de chromage sous forme d'un brouillard chromique. Les émissions de Cr(VI) dans l'air se produisent pendant l'électrodéposition et sont réduites au maximum avant d'être rejetées dans l'atmosphère, grâce à des dispositifs spéciaux d'aspiration, conformément aux normes en vigueur [III-4]. En général, les industriels disposent d'une tour de lavage à double rideaux d'eau pour traiter les émissions dans l'atmosphère. Un dévésiculeur est utilisé pour retenir les particules d'acide chromique par condensation sur des parois solides. Pour réduire les consommations d'eau et les différents rejets, l'air contenant des vapeurs de Cr(VI), est aspiré continuellement au niveau des bains, avant de passer dans un séparateur de gouttes et dans une tour de lavage (principe du nettoyage par flux inversé d'air et d'eau) [III-5]. L'objectif de ce traitement est de recycler, mais surtout de réutiliser les bains ou composés chromés : les bains usés sont donc utilisés pour réajuster les bains principaux. Par ailleurs, des tensio-actifs ne réagissant pas aux électrodes et permettant de diminuer la tension superficielle des bains peuvent être utilisés : la taille des bulles de gaz est ainsi réduite. De plus, un rideau organique (polypropylène), recouvrant la surface du bain est utilisé pour diminuer les pertes par évaporation.

Tableau iii-4 - Traitement final des bains [III-1].

SO ₂ (g/F.U.)	1,814 x 10 ⁻²
H ₂ SO ₄ (g/F.U.)	5,892 x 10 ⁻⁴
Déchets solides (g/F.U.)	4,242 x 10 ⁻²
Impuretés métalliques émises dans les sols (g/F.U.)	1,414 x 10 ⁻²
Eaux usées (L/F.U.)	3,928 x 10 ⁻³
Electricité (kWh/F.U.)	2,467 x 10 ⁻¹

Ces opérations de régénération et de recyclage des solutions d'acide chromique permettent une meilleure utilisation de l'acide chromique, en diminuant sa consommation. Parallèlement, certains avantages environnementaux se dégagent, comme la diminution des étapes de transport et des consommations énergétiques. La même démarche de synthèse doit être conduite pour les dépôts réalisés par voie sèche, afin de comparer rigoureusement les différentes technologies. C'est ce que propose la suite de ce chapitre.

3.2.3. Synthèse des éléments chimiques utilisés et des ressources énergétiques consommées pour la réalisation des dépôts par voie sèche

Les traitements de surface par voie sèche, réalisés dans cette étude sont toujours exécutés de la même manière, quelle que soit la technologie considérée. Ainsi, la frontière utilisée, présentée dans la figure iii-2, s'applique à tous les procédés, hormis l'étape de préparation de la surface qui n'intervient pas pour le rechargement laser, et les étapes de *post* traitements, spécifiques aux traitements de refusion.

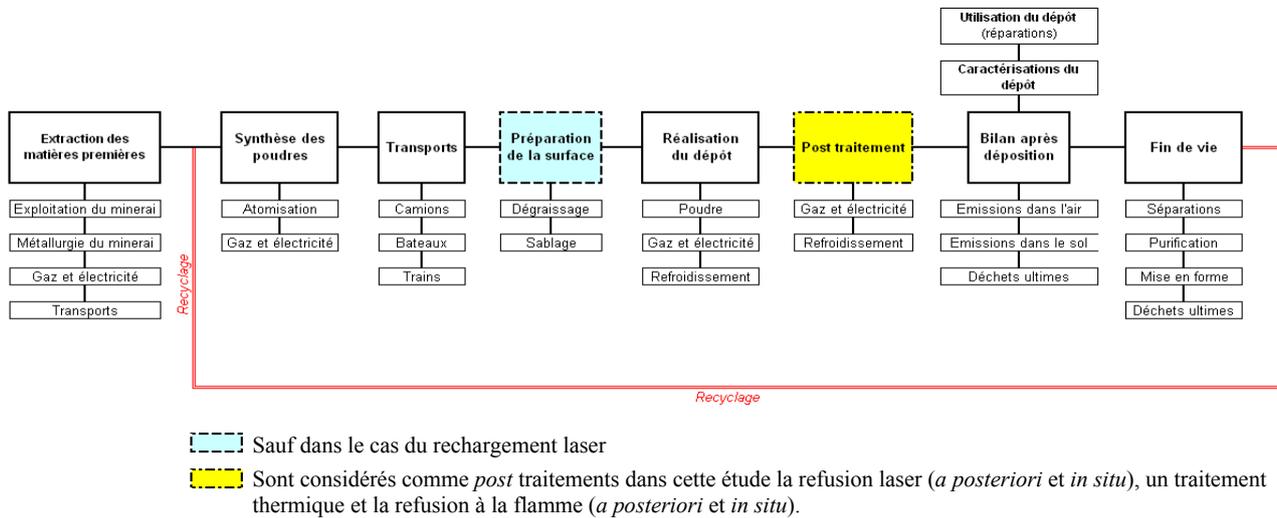


Figure iii-2 - Frontière utilisée pour l'inventaire et l'analyse environnementale des dépôts réalisés par voie sèche.

Dans cette thèse, quelques matériaux ont été sélectionnés en fonction de leur potentiel à substituer des dépôts électrolytiques de chrome dur. Les compositions chimiques des poudres de NiCrBSi et de l'acier inoxydable AISI 316L ont été indiquées au chapitre 2 et la composition chimique des poudres de Tribaloy® T-400, WC-12Co et Cr₃C₂-25NiCr sont données dans le tableau iii-5. Ces poudres sont déposées généralement par projection HVOF et peuvent également être déposées par rechargement laser, avec cependant une modification de la granulométrie de ces poudres. En effet, la distribution granulométrique des poudres en projection HVOF est comprise entre 11 et 45 µm alors qu'une centaine de microns est nécessaire en rechargement laser.

Tableau iii-5 - Compositions chimiques des poudres considérées dans cette étude [III-6].

Elément	Composition chimique (% massiques)							
	Si	P	S	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
Tribaloy T-400 (Amdry 19155) ¹	2,46	<0,03	<0,03	8,50	<0,25	balance	<0,50	28,69

Elément	Composition chimique (% massiques)		
	C	Cr	Ni
Cr ₃ C ₂ -25NiCr (Amdry 5260) ¹	9,23	balance	19,6

Elément	Composition chimique (% massiques)			
	C (libre)	Fe	WC	Co
WC-12Co (Amdry 1301) ¹	<0,20	<2,0	balance	11,4

¹ Sulzer-Metco AG, Rigackerstrasse 16, S160 Wohlen, Suisse.

3.2.3.1. Extraction des matières premières et métallurgie des minerais

Afin de définir le comportement environnemental de chaque matériau, il convient de s'intéresser aux différents éléments chimiques qui composent les dépôts. L'objectif est de définir les lieux d'extraction des minerais et la métallurgie de ces éléments. Les procédés utilisés pour produire des métaux commercialisables peuvent être très dommageables pour l'environnement, en plus des nuisances sonores, car avant même la production, de nombreux déchets sont produits [III-7]. Les projets miniers sont très règlementés et encadrés pour minimiser au maximum les atteintes environnementales, grâce à de meilleures filtrations des effluents de traitement, un suivi de la qualité des nappes d'eau... Le coût est conséquent, mais le résultat est en accord avec les directives environnementales en vigueur. Toutes les données décrivant l'extraction des matières premières sont issues de la littérature, en particulier de la base de données Ecoinvent [III-8] et elles sont supposées présenter les cas de figures les plus propres. Cependant, d'un élément à l'autre, les données environnementales ne sont pas toujours faciles à obtenir.

Avertissement : *l'inventaire des données environnementales relatives à l'extraction des matières premières et à la métallurgie des minerais est une étape très lourde et fastidieuse. Cependant, dès lors qu'il s'agit de comparer des traitements de surface, faisant intervenir simultanément différents matériaux, différentes ressources et mises en forme, cet inventaire est nécessaire. Il semble plus pertinent de présenter les données les unes à la suite des autres, plutôt que de placer ces résultats en annexe, car cette partie est une étape capitale pour définir le bilan environnemental d'un procédé. Ainsi les différents éléments constitutifs des dépôts sont présentés les uns à la suite des autres. Par ailleurs, il est parfois difficile d'acquérir toutes les consommations relatives à l'extraction de certains éléments, ce qui explique les différences de quantité de données d'un élément à l'autre. Mais les points fondamentaux étant toujours considérés, cela ne gênera en rien l'évaluation finale.*

Bore

La teneur moyenne de l'écorce terrestre en bore est de l'ordre de 3 ppm et la teneur moyenne de l'eau de mer en bore est de 4 à 5 mg/L (ou ppm). Les principaux minerais, le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et la colémanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sont respectivement exploités aux Etats-Unis et en Turquie. Les principaux gisements, exploités à ciel ouvert, contiennent entre 50 et 80% de borates et les réserves mondiales sont estimées à 322 Mt de B_2O_3 pour une production de l'ordre de 10 t/an dans le monde [III-9].

Seul le cas du gisement de borax est ici considéré. Le minerai broyé est mis en présence d'eau portée à ébullition. Le borax est récupéré par évaporation de l'eau, cristallisation puis centrifugation. Les produits sont ensuite séchés dans des fours. La consommation d'énergie est de l'ordre de 8,6 GJ/t de B_2O_3 . Le borax anhydre, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, est obtenu par chauffage vers 400°C [III-10]. L'acide borique, H_3BO_3 est préparé par attaque sulfurique du borax, équation (III-4) puis l'oxyde de bore, B_2O_3 est obtenu par déshydratation, à 300°C, de l'acide borique : équation (III-5).



L'élaboration industrielle du bore est enfin réalisée par magnésiothermie de l'oxyde de bore qui consiste à faire réagir à haute température B_2O_3 avec du magnésium pour obtenir du bore et un oxyde de magnésium. La pureté obtenue est alors de l'ordre de 90%.

Chrome

La teneur en chrome de l'écorce terrestre est de 200 ppm. Le minerai principal est la chromite ($FeCr_2O_4$) dont les principales réserves se trouvent en Afrique du Sud (~ 70%). Les minerais riches, contenant 48 à 55% de Cr_2O_3 , avec un rapport Cr/Fe supérieur à 3, sont destinés à la fabrication des ferrochromes et sont extraits en Europe (Albanie, Grèce, Turquie), tandis que les minerais pauvres (40% de Cr_2O_3 , rapport Cr/Fe ~ 1,6) sont employés pour élaborer des ferrochromes à basse teneur en Cr, utilisés pour la production d'aciers inoxydables [III-11]. Le tableau iii-6 présente les ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1kg de chrome.

Tableau iii-6 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1 kg de chrome [III-8].

Ressources	
$Na_2Cr_2O_7$ (kg)	0,366
$FeCr_2O_4$ (kg)	2,53
Ferrochrome (68% Cr)	0,25
Matériaux, énergie, transports	
Electricité (kWh)	43,4
Métaux non ferreux (kg)	$1,08 \times 10^{-11}$
Gaz (MJ)	103
Camion (tkm)	0,0759
Bateau (tkm)	12,7
Train (tkm)	0,985
Emissions vers l'air	
Chaleur (MJ)	156

Les ferrochromes contiennent de 50 à 65% de chrome et sont élaborés par réduction au four électrique à arc. Le chrome métal est ensuite fabriqué par électrolyse à partir de ferrochrome. L'oxyde de chrome doit être chimiquement pur. La réaction bien que fortement exothermique, n'apporte pas suffisamment d'énergie pour que les produits formés, réfractaires, se séparent correctement, par décantation, à l'état liquide. Pour élever la température, une partie de Cr_2O_3 est remplacée par un composé de degré d'oxydation plus élevé (CrO_3). De 10 à 15 t de produit sont traitées à chaque opération. Le chrome obtenu par aluminothermie, malgré sa pureté élevée, comprise entre 99,5 et 99,8%, n'est pas malléable même à 900°C. Il faut le purifier à l'aide de procédés tels que la méthode Van Arkel ou la fusion de zone pour obtenir du chrome laminable à 50-80% vers 500°C. Dans ce cas, la transition ductile - fragile (fonction de la pureté) peut être proche de la température ambiante.

Cobalt

La teneur de l'écorce terrestre en cobalt est de 10 ppm et les minerais sont nombreux, situés principalement en Afrique avec des teneurs variant de 0,5 à 2,5% de Co. Dans les gisements exploités, le cobalt est généralement associé au cuivre ou au nickel : le cobalt est co-produit de l'extraction de cuivre pour 38% de la production mondiale et co-produit de l'extraction de nickel pour 39% de la production mondiale. Mais le cobalt peut également être co-produit de l'exploitation de métaux précieux [III-12]. Les minerais sont traités en deux étapes par voie pyrométallurgique puis hydrométallurgique [III-13]. En outre, le recyclage du cobalt représente environ 25% de la

consommation mondiale [III-14]. Le tableau iii-7 détaille les ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de cobalt. Ces données permettent ensuite de modéliser les impacts relatifs à l'extraction de cet élément à l'aide du logiciel SimaPro.

Tableau iii-7 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de Co [III-8].

Ressources		Emissions vers l'eau	
Cobalt issu du minerai (kg)	1,33	Co (kg)	$1,72 \times 10^{-7}$
Eau (m ³)	0,258	Al (kg)	$1,9 \times 10^{-5}$
Matériaux, énergie		Pb (kg)	$6,16 \times 10^{-7}$
CO (kg)	0,292	Mn (kg)	$5,44 \times 10^{-6}$
Cyanure d'hydrogène (kg)	0,00593	Hg (kg)	$8,3 \times 10^{-9}$
Autres substances chimiques inorganiques (kg) *	0,085	Cyanures (kg)	0,000412
Substances chimiques organiques (kg)	0,025	N (kg)	0,00502
Sable (kg)	45,6	Apport chimique d'oxygène (kg)	0,0023
Castine (kg)	0,05	Autres solides solubles (kg)	0,00114
Coke (kg)	0,15	Sulfates (kg)	0,519
H ₂ SO ₄ (kg)	0,36	As (ions) (kg)	$6,49 \times 10^{-7}$
Explosifs (kg)	0,166	Cd (ions) (kg)	$6,96 \times 10^{-8}$
Tapis roulant (m)	$4,2 \times 10^{-6}$	Co (ions) (kg)	$5,24 \times 10^{-6}$
Carburant pour les machines (MJ)	12,1	Ca (ions) (kg)	0,151
Consommations électriques (kWh)	4,69	Cr (ions) (kg)	$1,21 \times 10^{-7}$
Consommations de gaz (MJ)	2	Cu (ions) (kg)	$1,75 \times 10^{-6}$
Transport (camions 32t) (tkm)	2,48	Fe (ions) (kg)	$6,4 \times 10^{-5}$
Production d'autres métaux non ferreux	$5,5 \times 10^{-9}$	Ni (ions) (kg)	$5,36 \times 10^{-6}$
Emissions vers l'air		Zn (ions) (kg)	$1,68 \times 10^{-5}$
CS ₂ (kg)	0,011	Déchets ultimes	
Chaleur (MJ)	16,9	Traitement des sols (kg)	34,9
Particules ($\varnothing < 2,5 \mu\text{m}$) (kg)	0,00197	Elimination des résidus non-sulfurés (kg)	65
Particules ($\varnothing > 10 \mu\text{m}$) (kg)	0,0203		
Particules ($2,5 < \varnothing < 10 \mu\text{m}$) (kg)	0,0177		

* Catégorie de substances qui ne présentent pas de carbone ou ses dérivés dans leurs compositions. Cependant, les carbures, les carbonates, les cyanures, les cyanates et le bisulfure de carbone sont inclus dans cette classe.

Fer

Avec une teneur de 5% en masse, Fe est le 2^{ème} élément métallique le plus répandu dans l'écorce terrestre. Le fer est présent sous forme oxydée, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄, avec des teneurs en fer comprises entre 30 et 65%. Le Brésil est le principal producteur de fer dans le monde avec des réserves d'environ 5 milliards de tonnes de minerai à plus de 60% de fer pour une production d'environ 100Mt de minerai. Le minerai est acheminé par voie ferrée (16 convois/jour de 200 wagons), sur environ 900 km [III-15]. Les ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de fer sont présentées dans le tableau iii-8.

Tableau iii-8 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de Fe [III-8, III-16].

<i>Ressources</i>		<i>Emissions vers l'air</i>	
Fe ₂ O ₃ (65% en fer) (kg)	1,05	Cd (kg)	1,93 x 10 ⁻⁸
Eau (m ³)	0,0005	CO ₂ (kg)	0,204
<i>Matériaux, énergie</i>		CO (kg)	0,0257
Chaux vive (kg)	0,05	Cr (kg)	2,52 x 10 ⁻⁸
Electricité (kWh)	0,01	Cu (kg)	7,66 x 10 ⁻⁸
Coke (kg)	0,58	Dioxines (kg)	7 x 10 ⁻¹²
Gaz (MJ)	0,0363	Hydrocarbures (kg)	1,37 x 10 ⁻⁴
Transport par camion (tkm)	0,002	HCl (kg)	3,76 x 10 ⁻⁵
Transport par train (tkm)	0,309	HF (kg)	2,25 x 10 ⁻⁶
Transport par bateau (tkm)	2,89	Pb (kg)	3,23 x 10 ⁻⁶
		Mn (kg)	1,93 x 10 ⁻⁷
		Ni (kg)	1,93 x 10 ⁻⁸
		NO _x (kg)	5,27 x 10 ⁻⁴
		Particules (Ø < 2,5 µm) (kg)	2,06 x 10 ⁻⁴
		Composés organiques (kg)	5,42 x 10 ⁻⁸
		SO ₂ (kg)	0,00126
		Ti (kg)	1,6 x 10 ⁻⁸
		V (kg)	1,15 x 10 ⁻⁸
		Zn (kg)	8,26 x 10 ⁻⁷

Molybdène

Le principal minerai de molybdène est la molybdénite, MoS₂ qui assure la majeure partie de la production, et principalement localisé en Amérique de l'ouest (Etats-Unis et Canada) et en Chine [III-17, III-18]. Les réserves de molybdène sont estimées actuellement à environ 7 Mt dans le monde [III-18]. Le tableau iii-9 présente les principales données relatives aux impacts causés par l'extraction du molybdène.

Tableau iii-9 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de Mo [III-18, III-19].

<i>Ressources</i>	
MoS ₂ (kg)	2,43
<i>Matériaux, énergie</i>	
Mo issu de chutes (kg)	1,1
Zn	0,53
Energie (MJ)	148
Transport par train (tkm)	11,96
<i>Déchets ultimes</i>	
Laitier (kg)	0,1

Nickel

La teneur moyenne de l'écorce terrestre en nickel est de 80 ppm et dans les minerais il est généralement associé au fer, au cuivre, au chrome et au cobalt. Il existe deux principaux types de minerais. Les minerais sulfurés qui représentent 65% de la production où le nickel est sous forme de (Ni,Fe)₉S₈ associé à d'autres composés soufrés. Ces minerais présentent des teneurs assez faibles en nickel (de 0,7 à 3%) par rapport aux autres métaux précieux qu'ils contiennent (Au, Ag, Cu, Pt, Co) et leur exploitation n'est pas destinée initialement à l'extraction du nickel [III-13]. Les minerais oxydés représentent 35% de la production de Ni et se trouvent principalement en Nouvelle Calédonie. Les teneurs en nickel sont de l'ordre de 2,5 à 3%. Le nickel utilisé en France provient essentiellement de Nouvelle Calédonie où les exploitations minières ont produit 110 000 tonnes de nickel obtenues à partir de 7,5 millions de tonnes de minerai en 2007 [III-20]. Le tableau iii-10

présente les ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1 kg de nickel.

Tableau iii-10 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la métallurgie du minerai pour produire 1kg de Ni [III-8, III-20].

<i>Ressources</i>		<i>Emissions vers l'air</i>	
Nickel issu du minerai (kg)	1,16	Cu (kg)	$4,4 \times 10^{-4}$
Eau (kg)	12,4	Ni (kg)	$2,3 \times 10^{-4}$
<i>Matériaux, énergie</i>		Sulfures (kg)	2,4
Electricité (MJ)	$3,6 \times 10^{-2}$	Chaleur (MJ)	$3,77 \times 10^{-2}$
Produits chimiques organiques (kg)		<i>Emissions vers l'eau</i>	
Chaux (kg)	0,0073	Pb (kg)	7×10^{-7}
Sable (kg)	$6,6 \times 10^{-7}$	Co (kg)	$3,5 \times 10^{-6}$
H ₂ SO ₄ (kg)	0,0024	Ni (ions) (kg)	$3,5 \times 10^{-5}$
Acier faiblement allié (kg)	0,032	Cu (ions) (kg)	$1,4 \times 10^{-5}$
Anthracite (kg)	0,06	Hydrocarbures (kg)	$5,2 \times 10^{-6}$
Bateau (tkm)	8,9		
Camion (tkm)	0,47		
Train (tkm)	4,6		
Autres ressources fossiles (MJ)			
Gaz (MJ)	$2,2 \times 10^{-2}$		
Charbon (kg)	$4,14 \times 10^{-3}$		

Il existe une grande diversité de procédés d'obtention du nickel qui dépendent principalement du type de minerai et de la forme sous laquelle il se présente. Les teneurs en nickel vont déterminer le procédé utilisé pour la mise en forme. Un traitement hydrométallurgique est généralement appliqué pour les minerais pauvres. Le minerai donne d'abord du ferronickel de première fusion majoritairement destiné à la production d'aciers inoxydables après affinage ou transformé en sulfure de nickel (matte) destiné à la production de nickel. Le minerai hydraté est séché, puis après ajout d'anthracite, calciné à 1000°C pour réduire les oxydes métalliques. Le minerai est ensuite réduit, en phase liquide, dans des fours électriques qui développent une puissance nominale allant jusqu'à 75 MW, utilisent 6 électrodes de 1,4 m de diamètre, pour un rendement de 97% et une consommation électrique de 19 000 kWh/t de Ni. Les scories sont granulées à l'aide d'eau de mer et utilisées pour des remblaiements. Une tonne de minerai donne 110 kg de ferronickel, contenant de 24 à 29 kg de Ni [III-13].

Un affinage du ferronickel de première fusion est réalisé pour retirer des proportions variables de carbone, soufre, silicium et de fer pour l'obtention de mattes destinées à l'élaboration de Ni. Les mattes de Ni contiennent en moyenne 75% de nickel et 20% de soufre. Des procédés de désulfuration sont alors mis en place pour purifier les mattes. Un affinage secondaire des mattes est réalisé par hydrométallurgie. Ce procédé consiste en une lixiviation sous pression à l'aide d'acide sulfurique suivie d'une purification par précipitation d'hydroxydes puis d'extractions par solvants et purification par résines échangeuses d'ions [III-21]. Le minerai est ensuite mis en suspension dans l'eau pour donner une pulpe qui est préchauffée à l'aide de vapeur d'eau et introduite dans un autoclave à 270°C en présence d'H₂SO₄. La solution est séparée de la pulpe lixiviée par une succession de lavages et décantations. La neutralisation de la solution acide est réalisée à l'aide de chaux. Une extraction par solvant permet de récupérer le nickel.

Le recyclage du nickel fournit 50% de Ni destiné à la production d'aciers inoxydables, qui représente plus de 60% de l'utilisation du nickel, et fournit également 20% des autres utilisations. Ce recyclage présente donc un réel intérêt pour la production mondiale de nickel, bien plus économique qu'environnemental, même si les industriels concernés affirment le contraire.

Silicium

La teneur de l'écorce terrestre en silicium est de 28%, faisant de Si le 2^{ème} élément le plus abondant après l'oxygène, présent dans de nombreuses roches, sous forme d'oxydes (quartz) (12% de la masse de l'écorce terrestre) [III-22]. La fabrication industrielle du silicium est réalisée par métallurgie, selon la réaction :



Les ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1kg de silicium sont présentées dans le tableau iii-11.

Tableau iii-11 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1kg de Si [III-8].

Ressources	
SiO ₂ recyclé (kg)	1,1
Quartz (kg)	2,9
Matériaux, énergie, transports	
Coke (kg)	0,74
Charbon bitumineux	0,59
Copeau de bois (kg)	0,18
Energie (MJ)	74
Camion (tkm)	9,8
Remorque (tkm)	0,5
Emissions vers l'air	
Particules (kg)	7,6 x 10 ⁻⁶
CO (m ³)	5

La réduction de la silice a lieu dans un four électrique à arc à l'aide de coke, de charbons bitumineux et de copeaux de bois. En effet, le volume de CO dégagé étant très important, la charge des fours doit donc être très poreuse pour évacuer ce gaz et la perméabilité est améliorée par ajout de copeaux de bois.

Tungstène

La teneur de l'écorce terrestre en tungstène est de 1 ppm. Les minerais sont principalement des tungstates de teneurs comprises entre 0,3 et 2% de W. On en distingue deux principaux : la Wolframite (Fe,Mn)WO₄ et la Scheelite (CaWO₄). Le minerai est concentré physiquement sur les lieux d'extraction par broyage, séparation gravimétrique et flottation [III-23]. La Chine est le premier exportateur mondial, avec deux tiers des exportations mondiales et les réserves sont évaluées à 2,9 millions de tonnes de tungstène [III-24]. Contrairement aux autres métaux, le recyclage du tungstène est pratiquement la seule ressource qui alimente la filière en partie à cause du prix de ce matériau. Il concerne majoritairement W contenu dans les carbures cémentés. Schématiquement, WC-Co est traité avec du zinc liquide à 900 < T (°C) < 1000. Il se forme alors par gonflement un alliage Co-Zn qui va éclater la structure frittée, séparant Co et WC et distillant Zn sous vide [III-25]. Le carbure de tungstène WC consomme actuellement environ 65% de la production mondiale de tungstène [III-26] et environ 25% de la consommation mondiale provient de W recyclé, sous forme de WC. Le tableau iii-12 recense les ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1kg de tungstène.

Tableau iii-12 - Ressources nécessaires à l'extraction et à la mise en forme du minerai pour produire 1kg de W [III-8, III-25].

Ressources		Matériaux, énergie, transports (suite)	
W recyclé (kg)	0,92	Energie (MJ)	268
Matériaux, énergie, transports		Remorques (tkm)	0,5
Chutes neuves de W (kg)	0,28	Camions (tkm)	16,01
HCl (32%) (kg)	0,025	Emissions vers l'air	
CaO (kg)	0,008	Particules (kg)	$6,38 \times 10^{-2}$
NH ₃ (kg)	0,015	Emissions vers l'eau	
NaOH (kg)	0,011	(NH ₄) ₁₀ (H ₂ W ₁₂ O ₄₂), 4H ₂ O (kg)	$2,25 \times 10^{-4}$
CaCl ₂ (kg)	0,0007		
Na ₂ CO ₃ (kg)	0,014		
H ₂ SO ₄ concentré (kg)	0,014		
NH ₃ (kg)	0,0012		
Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18 H ₂ O (kg)	0,0008		
Na ₂ S (kg)	0,0003		
Tricaprylamine (kg)	0,000009		
H ₂ (kg)	0,024		

L'acier inoxydable austénitique

L'acier inoxydable considéré dans cette thèse est un acier inoxydable austénitique fortement allié correspondant à la norme AFNOR Z3CND17-12-02, européenne X2CrNiMo17-12-02 et américaine AISI316L sous forme de poudres dont la composition chimique et la granulométrie est présentée dans le chapitre 2. Dans le reste du manuscrit la désignation américaine AISI316L est adoptée.

Environ 60% de la production d'acier inoxydable provient d'acier recyclé. Lors de la fabrication industrielle de l'acier inoxydable, la difficulté consiste à atteindre une décarburation importante tout en évitant de grandes pertes de chrome par oxydation. Les équilibres d'oxydation de Cr et C sont déplacés dans le sens d'une oxydation préférentielle de C, sous vide ou en diluant CO formé par un gaz neutre (Ar ou N₂). Un mélange de ferrailles, de chutes d'acier inoxydable recyclées, de ferrochrome et de divers éléments d'alliage est fondu vers 1700°C dans un four à arc électrique. La teneur en C est de 1,5 à 2,5%, puis coulé dans un convertisseur dans lequel est injecté O₂ dilué par de l'argon avec un rapport initial O₂/Ar de 3/1. La proportion d'O₂ diminue fortement lors de la décarburation [III-27]. Le tableau iii-13 présente les ressources nécessaires pour produire 1kg d'acier inoxydable AISI316L.

Tableau iii-13 - Ressources nécessaires pour produire 1kg d'acier inoxydable AISI316L [III-27, III-28].

Matériaux, énergie, transports	
Chutes d'acier recyclées (kg)	0,542
Ferrailles (kg)	0,2
Mn (kg)	0,016
Si (kg)	0,004
Ferrochrome (kg)	0,152
Ni (kg)	0,086
Mo (kg)	0,02

Dans cet acier, il convient également de considérer le manganèse dont la teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 0,1% : Mn est le 4^{ème} métal le plus utilisé pour une consommation de l'ordre de 9 Mt/an dans le monde. Les minerais sont divers : MnO₂, Mn₂O₃, H₂O, Mn₃O₄, MnCO₃, MnSiO₃. Les minerais riches ont des teneurs comprises entre 44 et 57% de Mn. Les réserves sont évaluées à près de 5 milliards de tonnes de Mn contenu et sont principalement situées en Afrique, pour les importations françaises. Le manganèse sous forme métallique est obtenu par électrolyse de

solutions aqueuses de sulfate manganèse et sulfate d'ammonium ou électro-thermiquement, à la limite d'affinage du ferromanganèse.

L'inventaire des ressources nécessaires à l'élaboration des principaux éléments entrant dans la composition chimique des poudres utilisées pour réaliser les dépôts vient d'être réalisé. Il convient maintenant de répertorier les consommations propres aux procédés de traitements de surface, à commencer tout d'abord par les quantités de poudre utilisées.

3.2.3.2. Estimation des quantités de poudre utilisées

Suite à la réalisation de cet inventaire concernant l'extraction et la métallurgie des minerais des métaux entrants dans la composition chimique des poudres étudiées dans cette thèse, et en combinant l'unité fonctionnelle aux rendements de projection, il est possible de prévoir la quantité de matière nécessaire pour produire les dépôts (Tableau iii-14). Il faut rappeler ici que pour répondre aux propriétés recherchées, l'épaisseur du dépôt sera de 350 μm , déposé sur un pion de 25 mm de diamètre. Le rendement de projection (masse du dépôt / masse de poudre nécessaire) est considéré comme égal à 70%. En effet cette valeur est la plus réaliste en considérant une application industrielle, en l'état actuel du développement de cette technologie [III-29].

Tableau iii-14 - Estimation des quantités de poudres utilisées pour les dépôts réalisés par voie sèche.

	WC-Co	Cr ₂ C ₃ -NiCr	Tribaloy [®]	NiCrBSi
Technique de déposition	HVOF	HVOF	HVOF	HVOF
Rendement (%) [III-30]	0,7	0,7	0,7	0,7
Surface recouverte (mm ²)	490,874	490,874	490,874	490,874
Épaisseur du dépôt (μm)	350	350	350	350
Volume de matière déposé (cm ³)	1,718 x 10 ⁻¹	1,718 x 10 ⁻¹	1,718 x 10 ⁻¹	1,718 x 10 ⁻¹
Masse volumique du dépôt (g/cm ³)	13,85	6,3	8,99	7,4
Masse du dépôt (g)	2,380	1,082	1,545	1,271
Quantité de poudre nécessaire (g)	3,399	1,546	2,206	1,816

	NiCrBSi	NiCrBSi	NiCrBSi	AISI 316L	AISI 316L
Technique de déposition	APS	Rechargement laser	Flamme	HVOF	Cold Spray
Rendement (%) [III-30]	0,7	0,85	0,5	0,7	0,75
Surface recouverte (mm ²)	490,874	490,874	490,874	490,874	490,874
Épaisseur du dépôt (μm)	350	400	350	350	350
Volume de matière déposé (cm ³)	1,718 x 10 ⁻¹	1,963 x 10 ⁻¹	1,718 x 10 ⁻¹	1,718 x 10 ⁻¹	1,718 x 10 ⁻¹
Masse volumique du dépôt (g/cm ³)	6,64	8,23	6,12	7,96	7,98
Masse du dépôt (g)	1,141	1,616	1,052	1,368	1,371
Quantité de poudre nécessaire (g)	1,630	1,901	2,104	1,954	1,828

Une fois que l'estimation de la quantité de poudre nécessaire à la production des dépôts est accomplie, il faut déterminer les ressources nécessaires à sa mise en forme. Principalement, cette mise en forme est réalisée par atomisation gazeuse.

3.2.3.3. Atomisation gazeuse

Dans cette étude, tous les matériaux déposés sont sous forme de poudres sphériques. Leur mise en forme est réalisée par atomisation gazeuse (Figure iii-3) qui consiste à atomiser un filet de matière obtenu à partir d'un bain de matière métallique en fusion dans un autoclave. Les gouttelettes de matière se solidifient dans la chambre d'atomisation grâce à un échange convectif avec le gaz ambiant et donnent de la poudre [III-31]. Le tableau iii-15 recense les données relatives à l'atomisation gazeuse pour des alliages métalliques et composites.

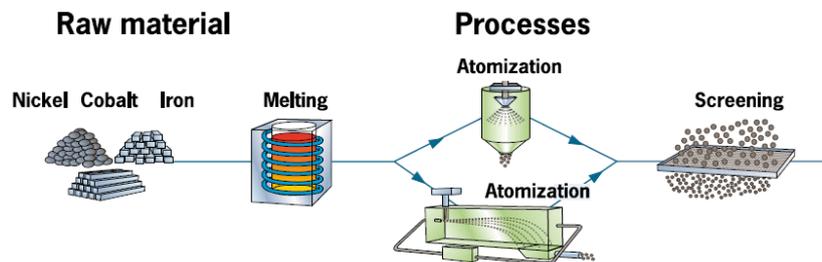


Figure iii-3 - Mise en forme des matériaux utilisés dans cette étude [III-32].

Tableau iii-15 - Inventaire des données relatives à l'atomisation gazeuse des poudres.

Masse de matière atomisée (kg)	5 - 50
Débit massique de matière (kg/min)	1 - 4
Débit de gaz d'atomisation (argon) (m ³ /h)	0,5 - 6
Temps de chauffage de l'alliage à atomiser (h)	3 - 4
Puissances (kW)	5 - 60

La plage des puissances dépend du matériau et du creuset utilisés : avec des creusets graphite, il faut moins de puissance car il y a couplage avec l'induction et comme la distance charge inducteur est plus proche, le rendement est meilleur. En revanche avec des creusets céramiques, c'est seulement le métal contenu dans le creuset qui fait le couplage donc il faut plus de puissance. En outre, beaucoup de paramètres sont à considérer comme le nombre de spires de l'inducteur, sa hauteur, son diamètre, le diamètre du tuyau...

Avant d'appliquer la poudre sur le substrat, il est nécessaire de réaliser une préparation de surface, qui va donc induire de nouvelles consommations.

3.2.3.4. Préparation des surfaces dans le cas de la projection APS et HVOF

L'étude bibliographique a rappelé l'intérêt d'une préparation de surface pour assurer une adhérence suffisante entre le dépôt et le substrat en projection thermique. Conventionnellement, il est d'usage de pratiquer un dégraissage du substrat, suivi d'un sablage, afin de favoriser un ancrage mécanique du revêtement sur le substrat. La procédure d'une telle préparation nécessite alors un travail en deux étapes comme le précise le tableau iii-16. Ces deux étapes consomment de l'énergie mais elles se distinguent par la nature des ressources utilisées. L'étape de dégraissage requiert l'utilisation de solvants (acétone et alcool) et le sablage nécessite de l'alumine.

Tableau iii-16 - Procédure de préparation des surfaces à revêtir avant projection thermique.

Dégraissage des échantillons	Immersion dans un b�cher d'acétone placé dans une cuve à ultrasons (pour 12 échantillons) (min)	5
	Rinçage à l'alcool, dans une cuve à ultrasons (pour 12 échantillons) (min)	2
	$P_{\text{cuve à ultrasons}} \text{ (W)}$	185
Sablage manuel des échantillons	Distance buse/substrat (cm)	15
	Taille des grains d' Al_2O_3 (μm)	250
	Durée (s)	10
	Angle de sablage ($^\circ$)	10
	Pression (bars)	3,5
	Taux d'alimentation en poudre (kg/min)	1,5
	$P_{\text{sableuse}} \text{ (W)}$	500

Maintenant que les consommations antérieures à la réalisation des dépôts ont été inventoriées, les données relatives aux étapes de déposition peuvent être introduites.

3.2.3.5. Réalisation des dépôts par voie sèche

Dans cette thèse, différentes technologies ont été utilisées pour réaliser les dépôts (projection HVOF, projection APS, rechargement laser, refusion laser). D'autres procédés (cold spray, projection à la flamme, *post* traitements) peuvent cependant être étudiés afin de couvrir un large éventail de techniques.

La projection thermique englobe les procédés dans lesquels les matériaux d'apport sont portés à l'état plastique ou fondu à l'extérieur d'une torche, puis projetés sur une surface de base préparée à cet effet. La surface de base ne subit de ce fait aucune fusion [III-33]. Il est assumé que les gaz sont lancés au moins deux minutes avant l'essai, de manière à former le plasma et ils restent activés encore une minute après l'essai, lorsqu'il n'y a plus de sortie de poudre. De ce fait, la consommation de gaz, qui est référencée dans le tableau iii-17 aura un impact important sur le bilan environnemental des procédés réalisés par voie sèche. D'autre part, suite aux calculs des quantités de poudres nécessaires pour réaliser les dépôts (Tableau iii-14), il est possible d'estimer les temps de réalisation des dépôts. Il est assumé qu'un temps de 10s supplémentaire est ajouté en raison de l'éjection de la poudre avant le lancement effectif d'un essai. Outre les gaz, d'autres paramètres, comme les consommations de poudre et d'électricité ou les émissions et les déchets produits, sont à considérer (Tableau iii-17) car leurs valeurs spécifiques vont conditionner l'analyse environnementale.

Des considérations similaires sont assumées pour le rechargement laser. L  encore, les principaux facteurs qui influencent le bilan environnemental concernent les consommations de gaz et d'électricité ainsi que les émissions et la production de déchets. En revanche, dans le cas du rechargement laser, il faut également considérer une consommation d'eau - utilisée pour refroidir les « stacks » de la diode - qui est inhérente au procédé (Tableau iii-17).

Les matériaux retenus pour les analyses environnementales ont déjà été présentés et leur choix est justifié car ils présentent un fort potentiel comme alternative aux dépôts de chrome durs électrolytiques. D'autres candidats à la substitution, comme NiCrBSi et AISI 316L sont également évalués. En effet, ces matériaux pourraient s'avérer pertinents grâce à leurs bonnes résistances à l'usure (NiCrBSi) et à la corrosion (NiCrBSi et AISI 316L).

Tableau iii-17 - Paramètres nécessaires à l'élaboration et à l'évaluation environnementale des dépôts réalisés par voie sèche.

	WC-Co	Cr ₂ C ₃ -NiCr	Tribaloy®	NiCrBSi	AISI 316L
Technique de déposition	HVOF	HVOF	HVOF	HVOF	HVOF
Débit de gaz (L/min)	CH ₄ : 180 O ₂ : 420	CH ₄ : 180 O ₂ : 420	CH ₄ : 180 O ₂ : 420	CH ₄ : 130 O ₂ : 350	CH ₄ : 130 O ₂ : 350
Débit de poudre (g/min)	52	52	52	35	28
Débit de gaz porteur (L/min)	O ₂ puis N ₂ : 20				
Vitesse d'élaboration du dépôt (m/min)	75	75	75	75	75
Temps de traitement (s/U.F)	42	26	31	28	29
Puissance électrique (kW/U.F.)	2,09	1,95	1,98	1,95	1,96
CH ₄ (kg/U.F.)	4,657 x 10 ⁻⁶	2,953 x 10 ⁻⁶	3,512 x 10 ⁻⁶	2,227 x 10 ⁻⁶	2,237 x 10 ⁻⁶
O ₂ (kg/U.F.)	1,752 x 10 ⁻⁴	1,110 x 10 ⁻⁴	1,256 x 10 ⁻⁴	9,520 x 10 ⁻⁵	9,850 x 10 ⁻⁵
Déchets solides (kg/U.F.)	5,867 x 10 ⁻⁴	2,927 x 10 ⁻⁴	3,734 x 10 ⁻⁴	3,164 x 10 ⁻⁴	3,087 x 10 ⁻⁴
Emissions dans l'air (kg/U.F.)	1,435 x 10 ⁻⁵	3,130 x 10 ⁻⁵	3,428 x 10 ⁻⁵	2,124 x 10 ⁻⁵	2,065 x 10 ⁻⁵
Emissions dans les sols (kg/U.F.)	4,620 x 10 ⁻⁶	2,937 x 10 ⁻⁶	4,527 x 10 ⁻⁶	3,972 x 10 ⁻⁶	5,857 x 10 ⁻⁶
Consommations d'électricité (kWh/U.F.)	1,003 x 10 ⁻²	6,753 x 10 ⁻³	7,836 x 10 ⁻³	7,076 x 10 ⁻³	7,331 x 10 ⁻³

	NiCrBSi	NiCrBSi	NiCrBSi	AISI 316L
Technique de déposition	APS	Rechargement laser	Flamme	Cold Spray
Débit de gaz (L/min)	Ar : 50 H ₂ : 8	Ar : 35	O ₂ : 28,3 C ₂ H ₂ : 15,5	N ₂ et O ₂ : 1750
Débit de poudre (g/min)	25	45	150	36
Débit de gaz porteur (L/min)	Ar : 1,8	Ar : 10	Ar : 3	O ₂ puis N ₂ : 20
Vitesse d'élaboration du dépôt (m/min)	60	1,98 x 10 ⁻¹	35	150
Temps de traitement (s/U.F)	37	96	53	24
Puissance électrique (kW/U.F.)	1,46	1,74	1,51	1,22
Ar (kg/U.F.)	1,665 x 10 ⁻⁵	9,850 x 10 ⁻⁵	9,601 x 10 ⁻⁷	-
H ₂ (kg/U.F.)	1,958 x 10 ⁻⁶	-	-	-
N ₂ (kg/U.F.)	-	-	-	4,837 x 10 ⁻⁴
O ₂ (kg/U.F.)	-	-	1,118 x 10 ⁻⁵	6,825 x 10 ⁻²
C ₂ H ₂ (kg/U.F.)	-	-	1,124 x 10 ⁻⁵	-
Eau (L/U.F.)	-	9,007	-	-
Déchets solides (kg/U.F.)	8,199 x 10 ⁻³	5,249 x 10 ⁻³	8,814 x 10 ⁻²	2,026 x 10 ⁻³
Emissions dans l'air (kg/U.F.)	2,374 x 10 ⁻⁵	3,967 x 10 ⁻⁵	4,854 x 10 ⁻⁵	2,484 x 10 ⁻⁵
Emissions dans les sols (kg/U.F.)	3,242 x 10 ⁻⁶	9,758 x 10 ⁻⁶	8,182 x 10 ⁻⁶	5,724 x 10 ⁻⁶
Consommations d'électricité (kWh/U.F.)	9,156 x 10 ⁻³	2,246 x 10 ⁻²	9,437 x 10 ⁻²	1,627 x 10 ⁻²

Dans le cas de la projection cold spray, les particules sont accélérées à l'état solide, non fondues et injectées dans un flux de gaz chauffé à des températures comprises entre 70 et 800°C. L'impact des particules sur le substrat provoque alors une déformation plastique de celles-ci, en libérant une énergie suffisante pour assurer leur accrochage et la construction rapide d'une couche du matériau à déposer [III-34]. Les gaz utilisés sont O₂, N₂ et He, avec une pression et une température comprises respectivement entre 7 et 40 bars et 20 et 800°C. Cependant, l'accroissement de la température et de la pression des gaz permet d'éviter l'utilisation de l'hélium. Par ailleurs, ce procédé étant particulièrement attractif pour des matériaux ductiles, un acier inoxydable de type AISI 316L a été choisi pour l'analyse environnementale du procédé [III-35, III-36, III-37]. Ce choix est également justifié, dans la mesure où il sera plus simple de comparer le procédé cold spray avec les autres procédés étudiés dans ces travaux, car l'acier inoxydable AISI 316L est également déposé par projection HVOF. Le débit de gaz, dans ce cas, est compris entre 60 et 200 Nm³/h.

Toutes les données concernant les paramètres utilisés lors de la déposition par projection thermique sont issues de la littérature pour les carbures WC-12Co [III-38, III-39, III-40] et Cr₃C₂-NiCr [III-41, III-42, III-43] ainsi que pour l'alliage Tribaloy[®] T-400 [III-44, III-45, III-46]... En revanche, pour NiCrBSi (sauf HVOF [III-47, III-48, III-49]) et AISI 316L (sauf cold spray [III-35, III-36, III-37]), les données sont déterminées en réalisant directement les dépôts. De la même manière, dans le cas du rechargement laser, les données environnementales sont obtenues à partir des essais réalisés avec un laser à diodes (3kW de puissance).

Enfin, le procédé de refusion laser *in situ* pourra être comparé avec d'autres technologies (HVOF, APS...) mais il semble plus judicieux de le comparer ici à d'autres procédés de refusion, comme la refusion laser *a posteriori*, la refusion à la flamme *a posteriori* ou par traitement thermique, applicables à la refusion de l'alliage NiCrBSi. En effet, l'alliage NiCrBSi, de par son caractère auto-fondant est très souvent utilisé industriellement à l'état refondu, de façon à augmenter ses résistances à l'usure et à la corrosion [III-50, III-51]. Cette comparaison est effectuée exclusivement avec un alliage NiCrBSi déposé par projection plasma atmosphérique, puis refondu. D'autre part, le procédé de refusion à la flamme, dans un procédé *in situ* (dépôt de NiCrBSi réalisé par projection à la flamme puis refondu à la flamme) a été également analysé. Les paramètres environnementaux retenus pour ces comparaisons sont présentés dans le tableau iii-18.

Tableau iii-18 - Paramètres considérés pour les différents procédés de refusion de l'alliage NiCrBSi.

	Flamme (<i>a posteriori</i>)	Flamme (<i>in situ</i>)	Traitement thermique
Temps de fusion (s/F.U.)	0,75	0,75	8,65
Consommations électriques (kWh/F.U.)	1,21	1,97	1,32
Rendement de déposition (%)	-	50	-
Temps de déposition (s/F.U.)	46	46	126
Ar (kg/F.U.)	-	-	4,256x10 ⁻⁰³
H ₂ (kg/F.U.)	-	-	-
C ₂ H ₂ (kg/F.U.)	1,023x10 ⁻⁰⁵	1,458x10 ⁻⁰⁵	-
O ₂ (kg/F.U.)	1,017x10 ⁻⁰⁵	1,450x10 ⁻⁰⁵	-
NiCrBSi (kg/F.U.)	-	9,506x10 ⁻⁰³	-
Déchets solides (kg/F.U.)	-	1,013x10 ⁻⁰³	-
Emissions dans l'air (kg/F.U.)	2,356x10 ⁻⁰⁴	4,815x10 ⁻⁰⁴	9,101x10 ⁻⁰³
Emissions dans le sol (kg/F.U.)	1,121x10 ⁻⁰⁴	4,815x10 ⁻⁰⁴	7,548x10 ⁻⁰³
Consommation d'électricité (kWh/F.U.)	1,614x10 ⁻⁰²	1,986x10 ⁻⁰²	1,523x10 ⁻⁰¹

Tableau iii-18 - *Suite*.

	Laser (<i>post</i>)	Laser (<i>in situ</i>)
Temps de fusion (s/F.U.)	1,25	1,25
Consommations électriques (kWh/F.U.)	1,95	2,21
Rendement de déposition (%)	-	80
Temps de déposition (s/F.U.)	96	37
Ar (kg/F.U.)	$3,744 \times 10^{-05}$	$1,665 \times 10^{-05}$
H ₂ (kg/F.U.)	-	$1,958 \times 10^{-06}$
C ₂ H ₂ (kg/F.U.)	-	-
O ₂ (kg/F.U.)	-	-
NiCrBSi (kg/F.U.)	-	$1,463 \times 10^{-03}$
Déchets solides (kg/F.U.)	-	$4,269 \times 10^{-04}$
Emissions dans l'air (kg/F.U.)	$5,084 \times 10^{-04}$	$7,813 \times 10^{-04}$
Emissions dans le sol (kg/F.U.)	$4,245 \times 10^{-04}$	$8,249 \times 10^{-04}$
Consommation d'électricité (kWh/F.U.)	$3,172 \times 10^{-02}$	$5,154 \times 10^{-02}$

Ce tableau référence les principales sources de dommages des procédés de refusion, comme les consommations de poudre, d'électricité, de gaz, les émissions et les déchets produits, qui permettront de modéliser le bilan environnemental de chaque procédé. Outre ces données, relatives exclusivement à la réalisation des dépôts, l'utilisation de ces derniers doit être considérée.

3.2.3.6. Utilisation des dépôts

L'utilisation des dépôts est directement reliée à leur durée de vie, par rapport à une application visée. Le tableau iii-19 fournit les taux d'usure et les taux de résistance à la corrosion des dépôts qui donnent une indication sur la durée de vie de ces dépôts. En effet, celle-ci a une importance considérable sur l'impact du cycle de vie des matériaux et dépend évidemment des matériaux déposés, des procédés de déposition et des sollicitations subies. Concernant ces dernières, les taux d'usure sont déterminés dans le cas d'un contact avec un acier trempé de type 100Cr6. La littérature fournit beaucoup de résultats pour WC-12Co, Cr₂C₃-NiCr et l'alliage Tribaloy®. La démarche est décrite au chapitre 5 pour l'estimation des taux d'usure et des résistances à la corrosion de l'alliage NiCrBSi et de l'acier inoxydable AISI 316L, en fonction du procédé adopté. Afin de valider les données issues de la littérature, qui peuvent être obtenues dans des conditions différentes, le taux d'usure de NiCrBSi déposé HVOF a été déterminé à la fois grâce à la littérature et grâce à des essais d'usure réalisés au laboratoire.

Il est impossible de caractériser dans l'absolu une résistance à l'usure. Le coefficient de frottement d'un matériau ou d'un couple de matériaux n'est pas une donnée fixe mais une donnée complexe, qui peut (entre autre) être influencée par les rugosités, les duretés des différentes phases des matériaux, le rapport de dureté des deux corps frottant, la présence éventuelle d'un troisième corps [III-52]. Cependant, l'application du modèle d'usure d'Archard [III-53] (la formule est donnée dans le chapitre 2), qui tient compte du volume de matière perdu au cours d'un essai tribologique en fonction de la charge appliquée et de la distance parcourue donne une bonne illustration de la durée de vie d'un dépôt. Le tableau iii-19 regroupe des valeurs de taux d'usure des dépôts. Parallèlement, il est possible de déterminer directement un taux de corrosion en appliquant la formule suivante [III-54] :

$$\text{Taux de corrosion} = \frac{87,6 \times \Delta W}{t \times A \times d} \quad (\text{III-7})$$

Avec, ΔW (mg) la perte de masse, t (h) le temps, A (cm²) la surface totale de l'échantillon et d (g/cm³) la densité de l'échantillon.

Cependant, la littérature ne fournit pas de résultats exhaustifs pour tous les systèmes considérés. Ainsi, la valeur du potentiel de corrosion a été choisie pour estimer la résistance à la corrosion des différents couples matériaux / procédés et les valeurs sont regroupées dans le tableau iii-19.

Tableau iii-19 - Taux d'usure et potentiels de corrosion de différents dépôts en fonction du traitement de surface appliqué pour leur obtention.

Matériau	Procédé	Taux d'usure (mm ³ /m.N)	Références	E _{corr} dans NaCl (mV)	Références
WC-Co	HVOF	2,20 x 10 ⁻⁸	[III-55]	- 375	[III-56]
Cr ₂ C ₃ -NiCr	HVOF	2,48 x 10 ⁻⁵	[III-57]	- 271	[III-57]
Tribaloy®	HVOF	4,34 x 10 ⁻⁵	[III-58]	- 325	[III-59]
AISI 316 L	HVOF	8,89 x 10 ⁻³	Chap. 5	- 176	Chap. 5
AISI 316 L	Cold Spray	*	-	- 154	[III-60]
NiCrBSi	HVOF	8,91 x 10 ⁻⁶	[III-61]	- 298	[III-48]
NiCrBSi	APS	9,63 x 10 ⁻⁶	Chap. 5	- 316	Chap. 5
NiCrBSi	Rechargement laser	1,50 x 10 ⁻⁶	Chap. 5	- 268	Chap. 5
NiCrBSi	Flamme	3,23 x 10 ⁻⁵	[III-62]	- 458	
NiCrBSi	Refusion laser <i>in situ</i>	1,42 x 10 ⁻⁶	Chap. 5	- 288	Chap. 5
NiCrBSi	Refusion laser <i>a posteriori</i>	1,21 x 10 ⁻⁶	Chap. 5	- 302	Chap. 5
NiCrBSi	Refusion à la flamme <i>in situ</i>	6,1 x 10 ⁻⁶	[III-50]	- 315	[III-63]
NiCrBSi	Refusion à la flamme <i>a posteriori</i>	6,24 x 10 ⁻⁶	[III-64]	- 322	[III-63]
NiCrBSi	Refusion par traitement thermique	5,89 x 10 ⁻⁶	[III-61]	- 345	[III-63]

* : données non disponibles

Une dernière étape, la fin de vie des dépôts reste à évaluer. Elle concerne principalement le recyclage, qui présente un atout considérable pour réduire le bilan environnemental, mais présente tout de même des impacts environnementaux.

3.2.3.7. Recyclage des dépôts - fin de vie

Sans le recyclage, il n'y aurait pas assez de matières premières pour subvenir aux besoins des sociétés industrialisées, ce qui lui fait jouer un rôle économique et environnemental de premier plan. Pour faciliter le recyclage des dépôts, comme dans le cas d'autres produits, il est évident qu'un rôle important est lié aux procédés de préparation (choix des matériaux, facilité de désassemblage...). En particulier, les procédés de traitements non valorisants (incinération, destruction...) doivent être abandonnés au profit de procédés valorisants, de manière à positionner les matériaux dans un cycle de vie en boucle fermée. La propreté des installations du traitement de surface (limitation des flux aqueux et/ou gazeux, récupération des métaux...) encouragée par les instances réglementaires correspond à un besoin industriel croissant.

Concernant l'alliage NiCrBSi, un aspect intéressant peut être suggéré pour le recyclage du dépôt. Sachant que cet alliage fond à une température voisine de 1000°C, un procédé innovant pourrait consister à séparer le dépôt de son substrat en appliquant un traitement thermique à une température supérieure à 1050°C et inférieure à la température de fusion du substrat ($T_f \sim 1500^\circ\text{C}$).

Ainsi, le dépôt - sous forme liquide - serait séparé de son substrat en vue de les recycler l'un et l'autre plus facilement.

La réutilisation de la matière entraîne de considérables économies d'énergie par rapport à la fabrication classique de matières premières industrielles. La consommation de ressources fossiles, d'eau ou d'énergie est nettement réduite par rapport aux procédés classiques de production [III-65]. Les impacts environnementaux sont en outre bien plus faibles que ceux qu'aurait occasionnés l'élimination de ces déchets par enfouissement ou incinération, procédés qui détruisent une matière qu'il faudra produire à nouveau.

Néanmoins, le recyclage de matériaux entrant dans la composition des dépôts aura un impact sur l'environnement [III-66]. Constitués principalement de métaux non ferreux en mélange, ils seront traités de différentes façons, tri par courant de Foucault, flottation et tri manuel, qui permettent de récupérer, purifier, séparer par catégories et valoriser chaque élément, mais qui nécessitent une certaine consommation d'énergie. Le tableau iii-20 présente les consommations énergétiques liées au recyclage.

Tableau iii-20 - Impacts relatifs au recyclage des différents dépôts.

		Références
Puissance énergétique relative au traitement par courant de Foucault (MJ/kg)	4,5	[III-67]
Puissance énergétique relative au traitement par flottation (MJ/kg)	8,6	[III-68]
Puissance énergétique relative au tri manuel sur tapis roulant (MJ/kg)	1,5	[III-67]

Si les rebuts sont par contre incinérés dans un incinérateur de déchets une partie peut être rejetée dans l'air et se déposer sur les sols ou dans les eaux de surfaces quand ils sont présents dans les eaux usées. Une part importante relâchée dans l'environnement est adsorbée par des sédiments ou des particules qui les fixent au sol, mais dans des sols acides, une certaine mobilité est observée et des particules de métaux non ferreux peuvent rejoindre les eaux souterraines [III-69]. Peu d'informations sont disponibles sur les effets sur la flore. Dans les sols, de fortes concentrations endommagent les plantes, et dans les rivières, elles diminuent le taux de croissance des algues et influencent la croissance des micro-organismes. Cependant, après un certain temps, une résistance, puis une assimilation des métaux non ferreux peuvent être observées.

3.2.3.8. Prise en compte de la toxicité des matériaux

Les données toxicologiques relatives à chaque dépôt ont une importance majeure, car elles vont largement contribuer aux impacts liés aux émissions dans l'air, dans l'eau et dans les sols lors de la réalisation des dépôts mais elles influenceront également l'impact sur la santé. En effet, lors de la réalisation des dépôts, des émissions sont créées avec de sérieux effets cancérigènes. Elles concernent principalement les métaux lourds entrants dans la composition chimique des différents matériaux étudiés et qui peuvent donc se retrouver, sous forme de trace dans l'eau, dans l'air et dans les sols, en fin de vie des dépôts. Et s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans des organismes vivants, leur toxicité peut s'accroître. Globalement, les effets toxiques des métaux apparaissent sur le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse en favorisant l'apparition de cancers [III-67]. Cependant, plutôt que d'analyser le comportement toxicologique trop complexe de chaque élément entrant dans la composition chimique de chaque matériau, il semble plus judicieux ici d'analyser chaque matériau particulièrement. Dans le cas des carbures (de chrome et de tungstène), la partie métallique (W ou Cr) est inerte chimiquement, en revanche l'exposition prolongée aux poussières de carbures frittés peut produire différents syndrome respiratoires dont le plus sévère est une fibrose pulmonaire [III-70]. Au chapitre 1 les problèmes relatifs aux matrices métalliques ont été aussi mentionnés, notamment dans le cas de Co avec WC, qui présente des effets potentiellement

cancérogènes. Il est également nécessaire de rappeler que dans tous les cas de figures, les dépôts, une fois réalisés sont inertes chimiquement, et leur fin de vie est rigoureusement contrôlée pour ne laisser aucun rebut dans la nature, conformément à la législation européenne [III-71]. C'est également le cas pour le dépôt électrolytique de chrome dur : une fois qu'une pièce est recouverte d'un dépôt électrolytique de chrome dur, elle n'est pas toxique, car le chrome est inerte chimiquement. Ce qui pose problème, c'est l'utilisation de Cr(VI) dans les bains utilisés pour la réalisation du dépôt.

Suite à la réalisation de l'inventaire, le passage de la base de données aux résultats se fait en pondérant chaque étape constitutive du procédé de traitement de surface considéré. Cette pondération tient compte des incertitudes liées à l'obtention des données et permet de modéliser les impacts environnementaux de manière rigoureuse.

3.3. Bilan du cycle de vie et interprétation des résultats

Cette partie présente les bilans environnementaux des différents procédés. Ces bilans sont déterminés, à partir de l'inventaire qui vient d'être réalisé, en utilisant le logiciel SimaPro et la méthodologie Eco-Indicator 99. En effet, cette méthode s'avère être la plus pertinente pour comparer les différentes solutions proposées.

3.3.1. Comparaison des procédés de traitements de surface par voie sèche

L'analyse de cycle de vie, permettant de comparer les différentes technologies par voie sèche, en comparant les dommages sur les écosystèmes, la santé humaine et les consommations de ressources, a été réalisée avec le logiciel SimaPro, à partir de l'inventaire établi dans la partie précédente, en utilisant l'éco-indicateur Eco-indicator 99 (Figure iii-4). L'observation de cette figure fournit différentes indications, concernant les matériaux et les procédés. En effet, d'une part certains matériaux projetés par HVOF peuvent être comparés entre eux et d'un autre côté, certaines technologies peuvent être comparées entre elles, en comparant les mêmes matériaux (NiCrBSi et AISI 316L).

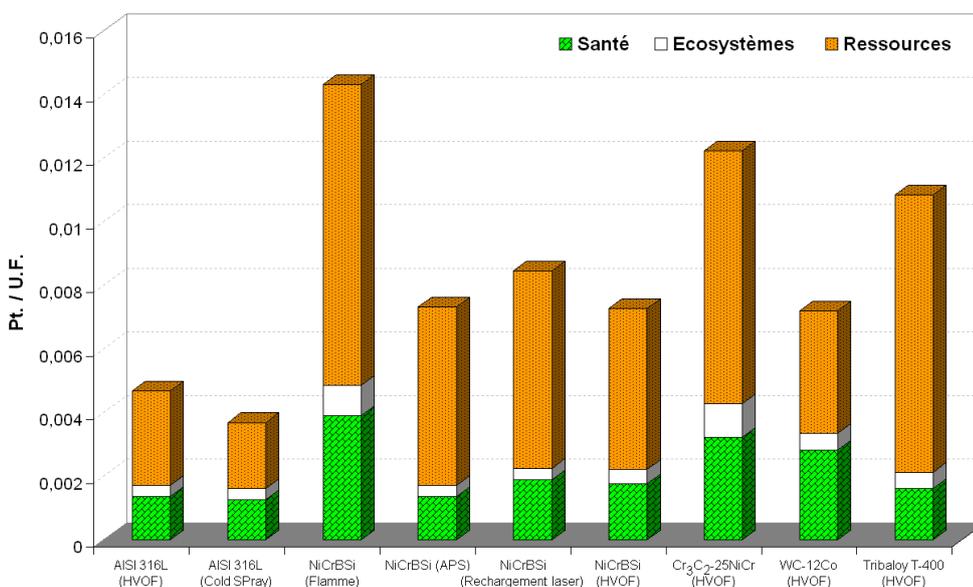


Figure iii-4 - Bilans environnementaux de différents procédés de traitements de surface.

Chaque procédé présente des dommages environnementaux. Dans tous les cas, les dommages présentés par les différents procédés sur la dégradation des écosystèmes et l'altération de la santé ont des origines similaires : ils sont majoritairement causés par une production excessive d'émissions, en raison de la consommation de gaz et de l'utilisation de gaz. Les différences notables proviennent alors directement de l'utilisation de matériaux et/ou de procédés différents, impliquant des paramètres expérimentaux différents.

Les impacts sur la consommation de ressources sont dus majoritairement à l'extraction des matières premières, mais aussi à l'utilisation des ressources fossiles (gaz, pétrole), au transport, ainsi qu'à une consommation importante d'électricité liée à la technologie choisie. Ce résultat semble clairement indiquer que le choix du matériau de base d'un traitement de surface affecte de manière significative le bilan environnemental d'un procédé de traitement de surface. Une attention spécifique doit donc être apportée sur ce choix, sans délaissier les contraintes mécaniques et chimiques. Il serait souhaitable que des travaux soient menés pour clarifier les bases de données sur l'extraction et la répartition des matières premières dans le monde... [III-72]. Tous ces dépôts étant réalisés à partir de matériaux à forte valeur ajoutée, l'impact lié à la consommation de matière première est atténué par le recyclage. Ce dernier présente bien sûr un impact sur l'environnement, mais de par son application, c'est le bilan global du processus traitement de surface qui est réduit.

Concernant l'impact sur la santé, outre les émissions de métaux lourds, les procédés par voie sèche sont notamment à l'origine d'émissions de SO_x , de CO_2 et de NO_x et de particules fines.

D'autre part, grâce au recyclage, les impacts sur les écosystèmes sont faibles, limitant ainsi toutes les dégradations dues à l'acidification et l'eutrophisation des sols, l'écotoxicité, l'utilisation et la transformation des sols. Puisque les matériaux sont récupérés et recyclés, ils ne se retrouvent pas directement dans les sols en fin de vie. La réglementation environnementale en vigueur en Europe étant très stricte sur le stockage des métaux non ferreux, seules les émissions de particules vont venir dégrader les écosystèmes. Cet impact reste cependant délicat à interpréter, d'une part à cause des faibles émissions de particules, de gaz à effet de serre... produites par les procédés par voie sèche. D'autre part, l'étude des écosystèmes fait intervenir des notions de biologie, de géologie... et il est toujours délicat d'affirmer qu'une pollution précise et ciblée est responsable de la disparition d'un écosystème sans considérer tous les facteurs entrant en jeu (phénomène thermiques, géologiques, biologiques...). D'autant que les industries du traitement de surface sont généralement situées dans des parcs industriels, où chaque entreprise émet et rejette des produits différents...

En comparant les procédés entre eux, les résultats respectifs dépendent donc du choix du matériau, mais aussi de la technologie de déposition, car les émissions seront différentes, tout comme la production de déchets. Le choix d'un matériau sera toujours lié à une application particulière (résistance mécanique, résistance thermique, conductivité électrique...). C'est-à-dire qu'aucune conclusion hâtive ne doit être prise à partir de la figure iii-4. Par exemple, bien que l'alliage AISI 316L présente un excellent bilan environnemental, grâce à un recyclage en fin de vie parfaitement maîtrisé, il ne pourra pas être utilisé dans une application mécanique, du fait de son très mauvais comportement en frottement [III-73]. D'autre part, l'excellent comportement environnemental de WC-12Co s'explique par la très bonne durée de vie de ce dépôt (Tableau iii-19), mais également par le recyclage du tungstène, qui limite fortement les impacts liés à l'extraction des matières premières (Figure iii-5b). Cependant, ce matériau est très cher et ses applications restent cantonnées à l'industrie papetière pour des rouleaux d'imprimerie, et l'industrie aéronautique, pour des trains d'atterrissages, le critère sécurité faisant loi dans ce dernier cas.

Cependant, il ressort de la figure iii-4, que l'alliage NiCrBSi (déposé par HVOF, APS ou rechargement laser), qui présente de bonnes perspectives pour des applications anti-corrosion et anti-usure, présente un bon bilan environnemental. Ce matériau, de faible densité nécessite moins de matière première et moins de ressources fossiles pour réaliser le dépôt, donc moins de consommations énergétiques, moins d'émissions et moins de production de déchets. Le recyclage du nickel contribue à alimenter à 100% la filière du nickel contenu dans les aciers inoxydables [III-74, III-75]. Les alliages métalliques présentent de meilleurs bilans environnementaux par rapport au carbure de chrome. Ce carbure présente une faible densité avantageuse, qui limite le temps de traitement et donc la consommation de matière première et d'électricité, comme la production d'émissions... Mais son bilan est alourdi par le traitement final et la séparation des différents éléments utilisant des méthodes électrochimiques [III-76]. Ces dernières impliquent l'oxydation directe du carbure à l'anode d'une cellule électrochimique, produisant un acide insoluble et des ions, provenant la matrice métallique, en solution. Le chrome se retrouve déposé à la cathode de la même cellule. Contrairement au tungstène, dont le recyclage alimente largement la filière (environ 70% du tungstène recyclé est utilisé pour la production d'aciers rapides [III-25]), le chrome recyclé trouve beaucoup moins de débouchés.

Ainsi, la figure iii-5 permet de mieux cibler les principales sources de dommages en fonction de chaque technologie et des différents matériaux étudiés. Suivant la technologie ou le matériau déposé, les paramètres environnementaux ne seront pas les mêmes. Il est alors possible de comparer différentes technologies par rapport à leurs principales spécificités (émissions, paramètres de déposition, productions des poudres, des gaz, de l'électricité). En effet, les procédés de traitement de surface par voie sèche présentent divers impacts, pour des raisons différentes. Par exemple, dans le cas du rechargement laser, environ 65% des consommations sont liées à l'électricité, donc à l'exploitation de l'uranium. Les impacts liés à la consommation d'électricité sont fortement dépendants du pays considéré pour l'analyse. En France, par exemple, une fraction importante d'énergie nucléaire (environ 75%) est utilisée pour la production d'électricité [III-77, III-78, III-79]. Inversement, dans d'autres pays, la production d'électricité est liée aux ressources disponibles. Majoritairement, des combustibles fossiles (gaz, pétrole, charbon) sont utilisés, beaucoup que les énergies renouvelables (énergies hydraulique, solaire, éolienne, biomasse) [III-80]. Dans le cas de la projection à la flamme, l'utilisation de C_2H_2 , gaz de synthèse, est un facteur limitant, mais c'est surtout le très faible rendement, relié directement à la catégorie « paramètres de déposition » de ce procédé qui impacte le plus sur son cycle de vie.

Enfin, il est intéressant de coupler la figure iii-4 et la figure iii-5 pour mieux évaluer les différents procédés. L'observation de la figure iii-5a, montre que parmi les procédés s'appliquant au NiCrBSi (APS, Flamme, HVOF, rechargement laser), la projection à la flamme, de par son mauvais rendement de déposition présente le plus mauvais résultat. En revanche, les technologies APS et HVOF ont des performances similaires, avec une différence de l'ordre de 5% (Figure iii-4). Les rendements de déposition sont du même ordre de grandeur (Tableau iii-14), mais le faible écart provient des différences de procédures expérimentales. Dans le cas de la projection HVOF, la nature des gaz utilisés (production + paramètres expérimentaux), notamment CH_4 , affecte principalement le bilan environnemental (environ un tiers des effets), alors que pour la projection APS, c'est la consommation d'électricité qui présente plus de préjudices, pour un quart de tous les impacts (Figure iii-5a). La projection HVOF utilise principalement O_2 , qui ne présente pas de caractères nocifs pour l'environnement ! Ensuite, en termes de dégradation des écosystèmes et de la santé humaine, Ar et H_2 , présentent des impacts similaires. En effet, aucun dommage écologique n'a été identifié comme étant provoqué par l'argon, ce dernier étant naturellement produit dans l'atmosphère, et H_2 est très stable. En revanche, CH_4 présente des impacts plus marqués, en tant que gaz à effet de serre à fort potentiel de réchauffement global (PRG) 25 fois supérieur à celui de CO_2

sur une durée de 100 ans. Ce potentiel établi par le GIEC peut être utilisé pour prédire les impacts relatifs de différents gaz sur le réchauffement climatique en se basant sur leurs propriétés radiatives [III-81]. Cette valeur de PRG est encore plus forte pour le méthane sur une durée de 20 ans (70 fois supérieur à CO₂) car il se dégrade rapidement dans l'atmosphère [III-82].

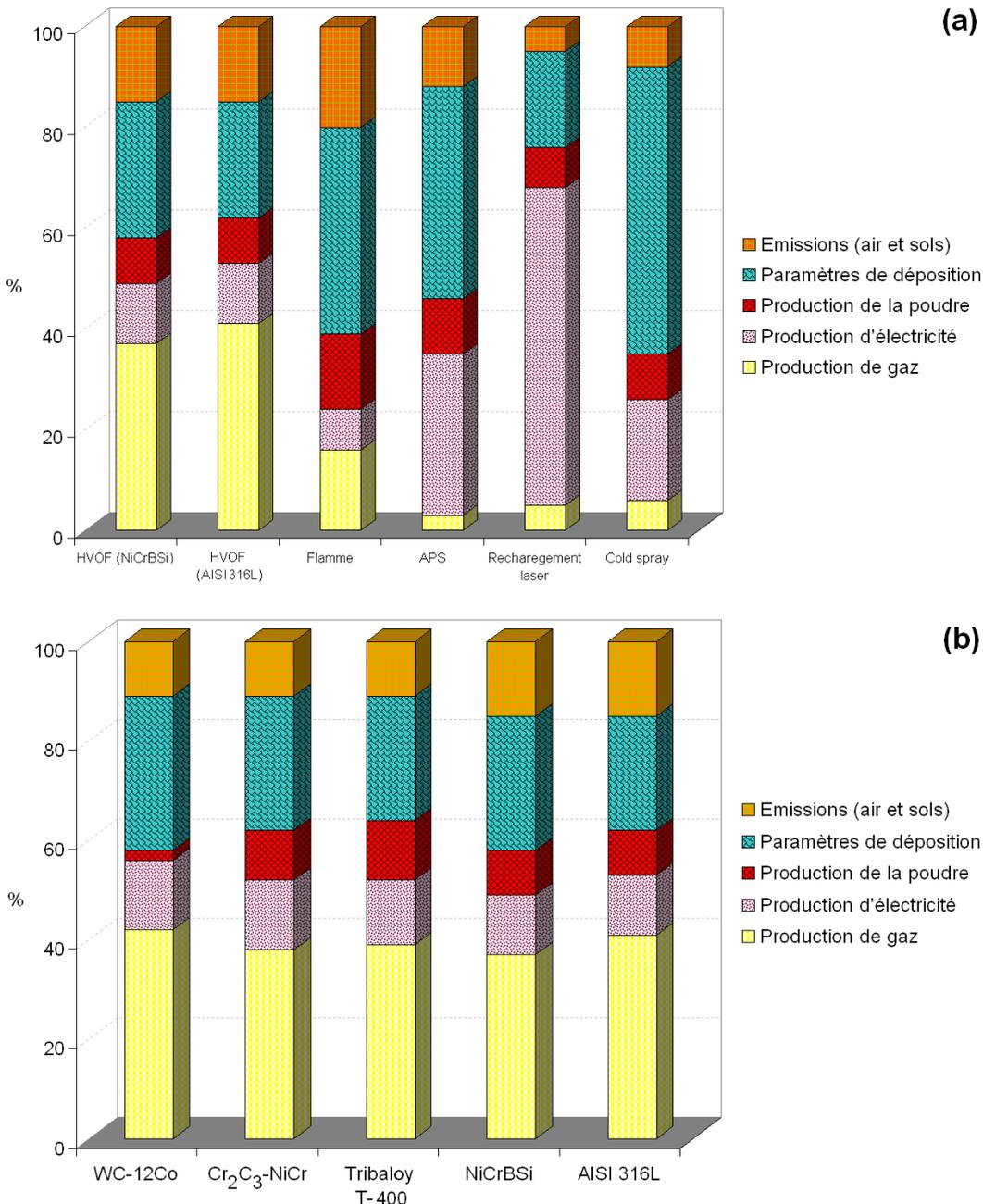


Figure iii-5 - Histogrammes d'impacts modélisant les dommages pondérés de différentes technologies de traitement de surface par voie sèche en fonction des caractéristiques du procédé et de leurs poids environnementaux, relatifs à NiCrBSi et AISI 316L déposés avec différents procédés (a) et à différents matériaux déposés par HVOF (b).

Hormis WC-12Co qui présente des impacts limités par rapport à la production de poudre, en raison du recyclage, les différents matériaux déposés par HVOF présentent des impacts similaires, principalement causés par la production et l'utilisation de CH₄ (Figure iii-5b). Cependant, la technologie HVOF donne des dépôts aux taux d'usure et de corrosion plus faibles par rapport à la

projection APS², c'est-à-dire que la durée de vie du dépôt NiCrBSi réalisé par projection HVOF est plus importante, atténuant en partie les effets de l'utilisation de CH₄. Par ailleurs, le rechargement laser présente un bilan comparable à la projection plasma et à la projection HVOF, avec une augmentation de l'ordre de 15%. Ce résultat s'explique par une forte consommation d'eau pour refroidir le laser lors de la réalisation du dépôt, ainsi qu'à un temps de traitement plus long, en raison de la faible vitesse d'exécution du dépôt. L'eau utilisée pour le refroidissement du laser est une ressource renouvelable, mais nécessite une consommation d'électricité pour circuler dans le circuit de refroidissement. Cependant, le taux d'usure, comme le taux de corrosion de l'alliage NiCrBSi déposé par rechargement laser étant meilleur (Chapitre 5), le résultat final reste bon.

Enfin, pour la projection Cold Spray, l'utilisation d'azote et d'électricité représente environ un quart des impacts (Figure iii-5a). Ce procédé présente une réduction des émissions dans l'air due à la non fusion de la matière. Si ce procédé Cold Spray présente un bon bilan, c'est en partie grâce aux faibles consommations énergétiques. La consommation des gaz est importante, mais ces derniers (O₂ et N₂) présentent des impacts modérés sur la santé et sur la dégradation des écosystèmes ! En effet, ces deux gaz entrent majoritairement dans la composition atmosphérique de l'air. Encore une fois, seul l'impact sur la consommation des ressources est majoritairement affecté. L'observation des résultats concernant l'AISI 316, déposé par Cold Spray ou par HVOF (plus favorable au procédé Cold Spray d'environ 20%) permet une comparaison directe entre les procédés Cold Spray, HVOF, APS et Flamme qui montre la supériorité environnementale de la projection Cold Spray par rapport aux autres techniques conventionnelles de projection thermique. Une limite de l'ACV est cependant atteinte ici, car s'il est possible de comparer différents procédés entre eux, à partir d'un inventaire, cette comparaison souffre ici du champ d'application des différentes technologies, principalement des matériaux qui pourront être déposés par telle ou telle technique. De plus, la projection Cold Spray est en plein essor, mais pas encore implantée industriellement comme la technologie APS et HVOF. De fait, une substitution du procédé électrolytique de chrome dur par le Cold Spray peut être un frein pour certains industriels. En revanche, avec pour objectif de démontrer rigoureusement et de comparer les performances environnementales de dépôts réalisés par voie sèche pour remplacer le chrome dur, l'ACV semble pertinente, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

3.3.2. Comparaison des procédés de traitements de surface par voie sèche avec le dépôt électrolytique de chrome dur

Dans cette partie, il est question de comparer environnementalement le dépôt électrolytique de chrome dur à d'éventuelles alternatives industrialisables, c'est-à-dire des solutions présentant le même champ d'application. Dans ce cas de figure, l'acier inoxydable, qui pourra s'appliquer exclusivement sur des applications anti-corrosion n'entre pas dans le champ de la comparaison. De plus, d'après la partie précédente, il semble préférable d'écarter le dépôt de NiCrBSi déposé par projection à la flamme, qui présente un bilan environnemental faible par rapport aux autres procédés de projection thermique.

Quel que soit le procédé par voie sèche considéré, le bilan environnemental est toujours plus faible par rapport au chrome dur, grâce à une consommation électrique réduite, aucune émission de Cr(VI) et aucune nécessité de retraiter des eaux usées. D'un point de vue général, les résultats indiquent que la santé humaine, les écosystèmes et le stock de ressources, sont bien plus endommagés par le chromage dur (Figure iii-6). En effet, concernant celui-ci, l'utilisation du chrome contribue à plus de 95% à l'impact environnemental global du procédé : majoritairement

² Ces résultats sont abordés dans le chapitre 5.

par rapport aux ressources, mais aussi par rapport à la dégradation des écosystèmes et de la santé, du fait des émissions de Cr(VI). Seulement 4% de l'impact sur les écosystèmes est dû au processus de déposition, comprenant les émissions dans l'air et dans les sols et seulement 5% des impacts sur les ressources relève de la consommation d'électricité.

Cependant, une limite peut être ici émise, car l'ACV ne tient pas compte de certains aspects inhérents à la projection thermique, comme le bruit, la chaleur et les rayonnements U.V.. En effet, tous les procédés de projection thermique développent de très hautes densités d'énergie thermique ainsi qu'une grande quantité de rayonnement U.V., pouvant impacter l'organisme (développement de cancers, vieillissement de la peau...). De plus, le niveau de bruit peut atteindre 130dB (avion au décollage). L'utilisation de cabines spécifiques limite cependant ces différents problèmes.

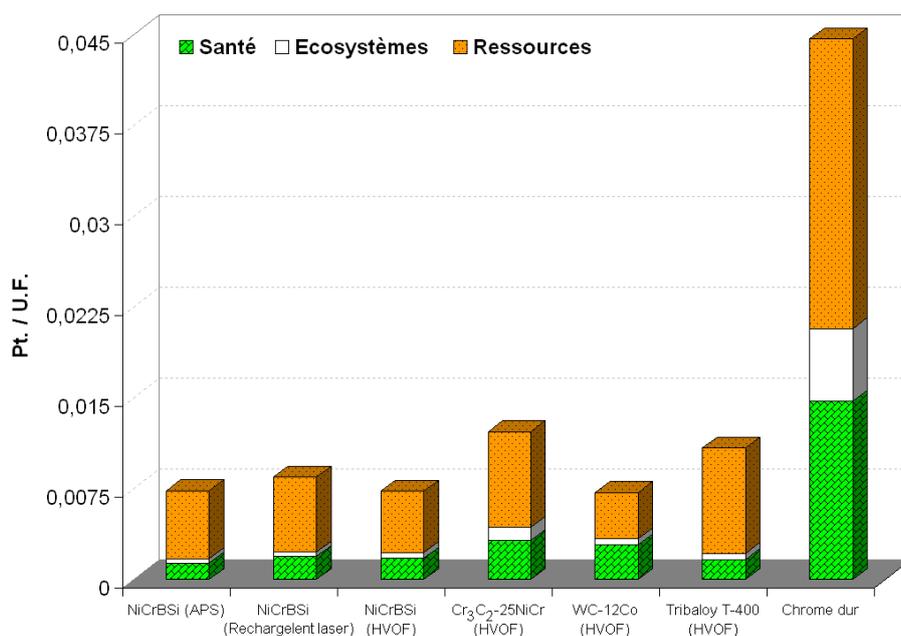


Figure iii-6 - Bilans environnementaux des procédés par voie sèche et du chromage dur.

Concernant le chromage dur, la plupart des impacts sur la santé résultent des émissions dans l'air de Cr(VI), mais aussi de SO_x, CO₂ et NO_x pendant le traitement, ainsi que du dégagement de poussières (particules fines) et de COV. Les sources principales des impacts sur les écosystèmes sont les émissions de Cr(VI), se retrouvant dans les sols, pour la plus grande majorité des impacts au total. L'utilisation d'électricité constitue le point majeur des impacts sur la consommation de ressources (environ 50%). En effet, le chrome, bien qu'extrait à la base d'un minerai peut être recyclé et réutilisé dans un autre système en fin de chaîne. C'est donc en grande partie la consommation d'électricité qui vient impacter le plus la consommation de ressources. Cependant, il est supposé dans cette thèse que l'électricité provient de France, ce qui réduit fortement les impacts, par rapport à une production d'électricité à partir de gaz ou de charbon, comme dans d'autres pays. Car si l'énergie nucléaire produit des déchets de très grande dangerosité, ces derniers sont intégralement traités de manière à ne laisser aucun rebus et la technologie nucléaire émet très peu, voire pas de CO₂. Une illustration est présentée (Figure iii-7) pour représenter la différence entre un dépôt de chrome dur réalisé avec de l'électricité produite à partir d'énergie nucléaire (en France par exemple), de gaz (en Russie par exemple) et de charbon (en Chine ou en Inde par exemple). Dans ce cas précis, le transport n'est pas réévalué, de façon à ne pas fausser le résultat. Avec l'utilisation de gaz et de charbon, les principaux dommages environnementaux sont des émissions dans l'air quand les ressources fossiles sont brûlées dans les centrales : CO₂, SO₂, NO_x, COV et des particules fines sont rejetées dans l'atmosphère [III-83]. Avec une énergie issue du nucléaire, la dégradation

des écosystèmes est réduite d'environ un quart par rapport à une électricité issue du charbon et de plus de 80% par rapport à une électricité issue du gaz. Parallèlement, les impacts sur la santé humaine sont réduits de 15% et de moitié par rapport à une électricité issue du charbon et du gaz respectivement. Enfin, la consommation de ressources est plus importante d'environ deux tiers et de 25% pour une électricité issue du charbon et du gaz respectivement.

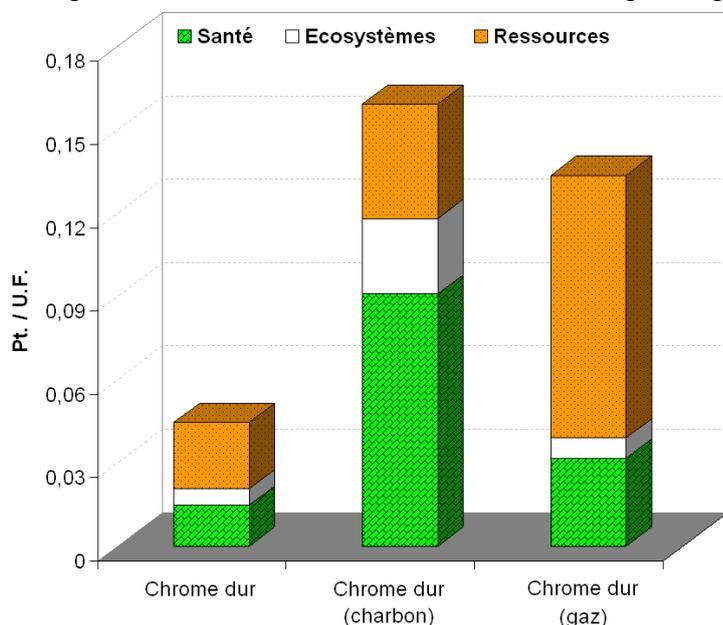


Figure iii-7 - Bilans environnementaux de dépôts de chrome dur réalisés à partir de différentes sources d'électricité.

Cette figure met également en lumière un autre problème, car si la suppression totale de Cr(VI) est une réalité législative, le problème a été déplacé depuis, car les industriels peuvent toujours réaliser des dépôts de chrome dur électrolytique dans d'autres pays, grâce à des filiales basées à l'étranger ou en sous-traitant les dépôts. Comme la pièce traitée est inerte chimiquement, il n'y a pas de problème de pollution en Europe. Cependant, si les dépôts sont réalisés en Inde ou en Afrique du Nord, pays utilisant du gaz et du charbon pour produire de l'électricité, la pollution, sera beaucoup plus importante, sans oublier les impacts liés ensuite au transport des pièces.

Par rapport aux traitements par voie sèche, le chromage dur a donc des impacts plus élevés sur la dégradation des écosystèmes, principalement liés au traitement et à la mise en place des bains. D'une part, une grande production de gaz à effet de serre est observée et d'autre part, en plus des émissions dans l'air, les émissions dans l'eau, puis dans les sols sont accrues en raison de la purification des bains, car les éléments polluants sont transférés au cours de ces opérations. D'autres comparaisons peuvent être menées par rapport aux procédés de refusion, afin d'évaluer les impacts de ces procédés par rapport à la projection seule et de voir si un traitement de refusion est pertinent du point de vue environnemental.

3.3.3. Comparaison des procédés de refusion appliqués au cas de l'alliage auto-fondant NiCrBSi

Pour cette comparaison, il est supposé que tous les échantillons sont déposés pour la même application et que toutes les matières premières proviennent des mêmes endroits. La figure iii-8 présente le résultat de l'évaluation du cycle de vie des différents procédés de refusion, ainsi que ceux de la projection APS et de la projection à la flamme, déjà présentés dans la partie 3.3.1.. Tout d'abord, la projection APS est plus propre, sur tous les aspects, que la projection à la flamme, en raison de débits de poudre plus faible, d'un meilleur rendement, d'une plus grande durée de vie...

limitant ainsi la consommation de matières premières, d'électricité, d'énergie, la production de déchets solides et les émissions dans l'air et dans les sols. Les projections APS et à la flamme ont un comportement semblable concernant la qualité des écosystèmes et la santé humaine, car dans ce cas la même poudre de matière de base est employée : les différences s'expliquent alors par la différence des débits de poudre pour ces deux technologies (Tableau iii-17). En effet, la contamination par les métaux cause principalement deux catégories de dommages : des effets cancérogènes sur la santé et une dégradation de la qualité des écosystèmes provoquée par des émissions toxiques [III-70]. Ces deux impacts spécifiques sont augmentés pour la projection à la flamme, à cause de son fort débit de poudre, qui augmente la production d'émissions et de rebut. Par ailleurs, la forte augmentation de l'impact sur la consommation des ressources est due au plus faible rendement de la projection à la flamme, qui augmente fortement toutes les consommations énergétiques (gaz, matériaux, électricité...)

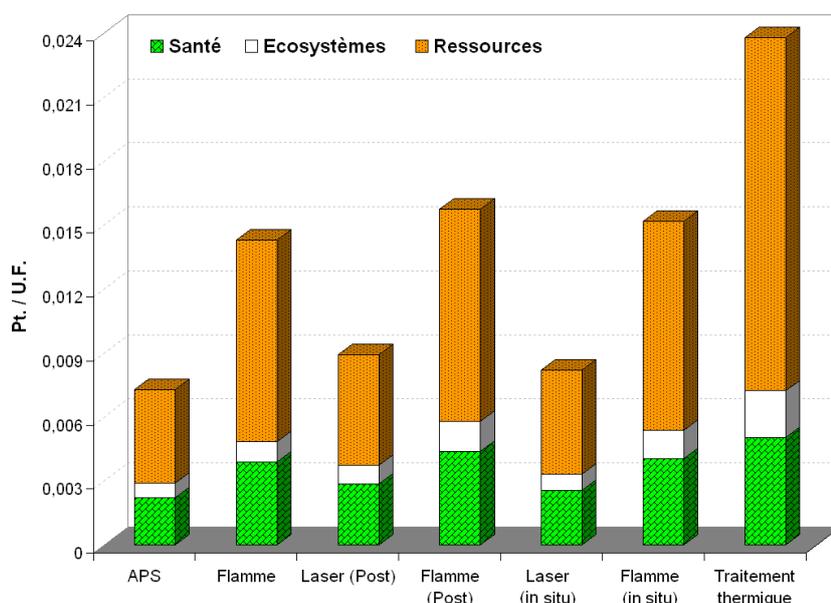


Figure iii-8 - Bilans environnementaux de différents procédés de refusion appliqués à un dépôt NiCrBSi.

Le résultat le plus intéressant est ici donné par la comparaison des bilans obtenus avec les différentes technologies de refusion (Figure iii-8), car l'alliage de NiCrBSi est régulièrement utilisé à l'état fondu pour des applications industrielles, grâce à son caractère auto-fondant, afin d'augmenter sa résistance à l'usure et/ou à la corrosion. Dans cette comparaison, les opérations de refusion à la flamme (*in situ* et *a posteriori*) sont réalisées après un traitement de projection à la flamme. Les opérations de refusion laser (*in situ* et *a posteriori*) et le traitement thermique sont réalisés après un traitement de projection APS.

Le traitement thermique d'un dépôt NiCrBSi réalisé par projection APS présente le bilan environnemental le plus élevé. Il est admis que le four se trouve dans la même localisation que les équipements utilisés pour la projection APS, ce qui permet de réduire fortement les impacts liés aux opérations de transport, réduisant les consommations d'énergie et les incidences sur l'environnement. Le principal dommage n'est pas lié au temps du procédé de refusion (certes un peu plus long), mais il provient principalement de la période du préchauffage du four, qui induit une consommation importante de ressources et alourdit le bilan environnemental. En outre, les incidences sur l'environnement de ce procédé particulier sont plus élevées en comparaison des autres technologies, car le temps total nécessaire à la refusion est très long (Tableau iii-18), ce qui augmente les consommations de ressources (gaz, électricité...). De manière générale, les procédés

de traitements thermiques de refusion sont caractérisés par une forte consommation énergétique et par l'utilisation de produits polluants [III-84, III-85].

Ensuite, il peut être observé que les deux opérations de refusion à la flamme n'augmentent pas fortement le bilan environnemental de la projection à la flamme, ce qui est également observé dans le cas de la refusion laser *in situ*. En effet, il y a peu de différences d'une part entre la projection à la flamme et les refusions à la flamme *in situ* et *a posteriori*, et d'autre part entre la projection APS et les refusions laser *a posteriori* et *in situ*. Ceci s'explique premièrement, car les toutes les consommations de base et donc les émissions, sont similaires (Tableau iii-18). Mais il n'y a pas d'augmentation prononcée dans le cas des quatre traitements de refusion, surtout grâce à l'augmentation de la durée de vie des dépôts offerte par ces traitements, généralement appliqués pour augmenter les propriétés des dépôts traités [III-86, III-87, III-88].

Par ailleurs, les deux procédés *in situ* (flamme et laser) présentent moins de dommages environnementaux, par rapport aux traitements *a posteriori*, car il s'agit d'opérations simultanées. De fait, il n'est pas nécessaire de redémarrer les gaz, l'approvisionnement de poudre et d'électricité, ce qui réduit de manière significative, d'une part les temps de traitements, mais surtout certaines consommations. Car il est reconnu que pour tous les procédés par voie sèche, un certain temps est nécessaire avant que la poudre n'arrive dans le plasma, puis pour que le dépôt se réalise : les pertes en gaz, énergie, électricité, matériaux... sont fortement limitées.

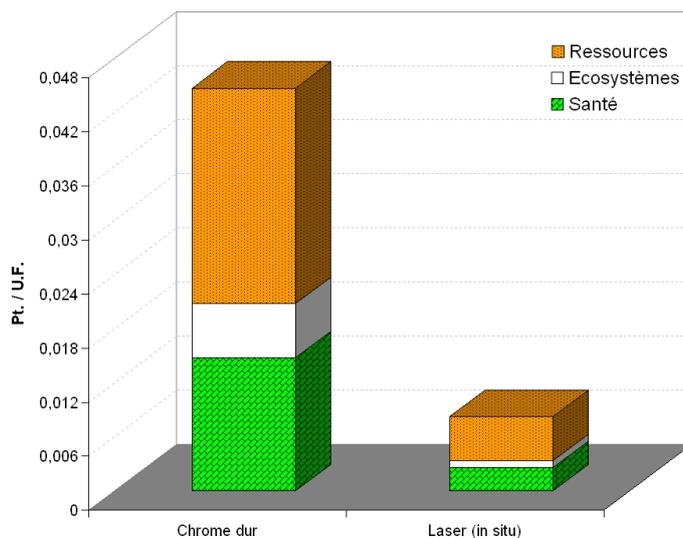


Figure iii-9 - Bilans environnementaux des procédés de chromage dur et de refusion laser *in situ*.

Enfin, le procédé de refusion laser *in situ* semble être approprié dans une approche environnementale et semble pouvoir être classifié comme une technologie « verte ». D'une part le rendement de ce procédé est élevé, réduisant les consommations de poudre, de gaz, d'électricité... et les émissions. Ainsi, le procédé hybride est presque aussi propre que la projection APS, car les consommations de ressources sont semblables, mais aussi car la durée de vie des dépôts est sérieusement augmentée, ce qui sera discuté dans le chapitre 5. Enfin, la comparaison environnementale directe entre le procédé hybride plasma/laser et le dépôt électrolytique de chrome dur démontre encore une forte réduction du bilan environnemental, de plus de 70% (Figure iii-9). En d'autres termes, avant d'analyser le comportement mécanique et chimique de l'alliage NiCrBSi déposé par refusion laser *in situ*, il semble que le procédé hybride puisse être une solution élégante à la substitution du chrome dur, par rapport à ces propriétés environnementales. Mais certains points particuliers peuvent encore être discutés.

3.3.4. Cas particuliers de la refusion laser *in situ*

Certains aspects peuvent en effet être discutés en fonction des paramètres sélectionnés et des conditions de traitement.

3.3.4.1. Influence du matériau projeté

Différents lots de poudres ont été traités par refusion laser *in situ*, afin d'explorer les limites du système, par rapport aux températures de fusion des alliages. L'ajout de particules de WC pour renforcer les couches déposées a été notamment étudié. La figure iii-10 présente l'évolution des bilans environnementaux avec le taux de carbures. D'une part il apparaît clairement que plus la poudre contient de nickel et plus le bilan environnemental est alourdi. Le nickel est donc responsable en partie d'une augmentation des impacts. D'autre part, les dépôts composites NiCrBSi-WC voient leurs bilans environnementaux diminuer avec l'ajout de WC. Ce résultat indique, que malgré l'ajout d'une ressource supplémentaire (WC), le bilan diminue tout de même, grâce à la diminution du taux de Ni pour les fortes concentrations de WC, mais aussi en raison de l'augmentation de la durée de vie pour ces dépôts composites, qui sera discutée au chapitre 5.

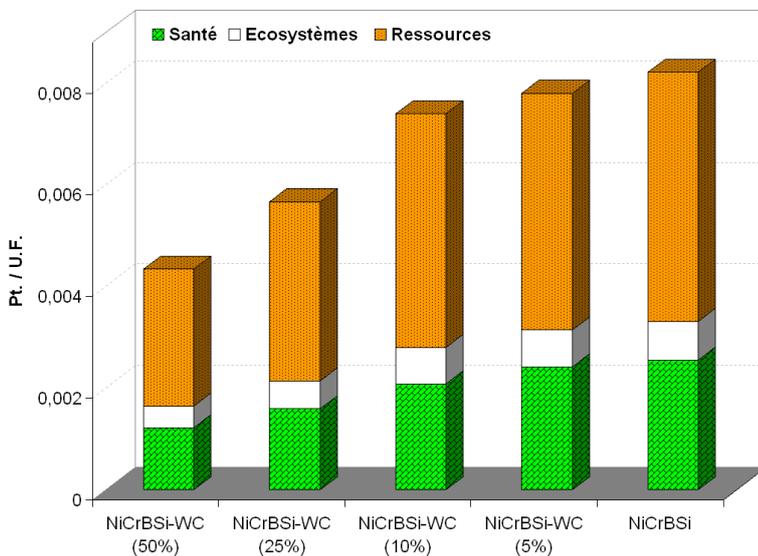


Figure iii-10 - Bilans environnementaux de matériaux composites traités par le procédé de refusion hybride.

3.3.4.2. Influence de la densité d'énergie laser appliquée lors du traitement

La densité d'énergie laser appliquée pour un traitement de refusion va directement modifier la consommation énergétique du procédé. Le bilan environnemental de la refusion laser dépend donc de la puissance du laser, les paramètres de projection, relatifs à la torche plasma étant fixes. Sur la figure iii-11, une réduction importante - prévisible - du bilan environnemental de la refusion laser pour une puissance plus faible peut être constatée, bien que la qualité finale des dépôts réalisés avec une plus grande puissance soit supérieure par l'augmentation de leur durée de vie (Chapitre 5). En effet, le seul impact modifié dans ce cas précis est la consommation d'électricité, et un peu comme dans le cas du rechargement laser, la consommation d'électricité a une part prépondérante dans le bilan environnemental global du procédé de refusion laser *in situ*. Il a été démontré, dans la partie 3.3.1., qu'environ 65% de l'impact global du procédé de rechargement laser provenait de la consommation d'électricité. D'autant plus que les paramètres propres à la projection plasma (consommations d'électricité pour alimenter la torche, de gaz, de poudre...) sont identiques dans les deux cas de figure, et que les consommations d'eau, servant à refroidir le laser, sont quasiment

identiques pour les deux puissances considérées. De plus, avec l'application d'une puissance plus faible, le procédé de refusion présente un bilan environnemental plus faible que celui de la projection plasma, ce qui démontre à nouveau l'importance de la considération de la durée de vie de la pièce dans son cycle de vie. Ainsi, réduire la puissance pour l'élaboration des dépôts par refusion laser *in situ* peut être un point favorable, et un compromis doit être trouvé entre réduction des impacts environnementaux et les propriétés techniques des pièces réalisables par ce procédé.

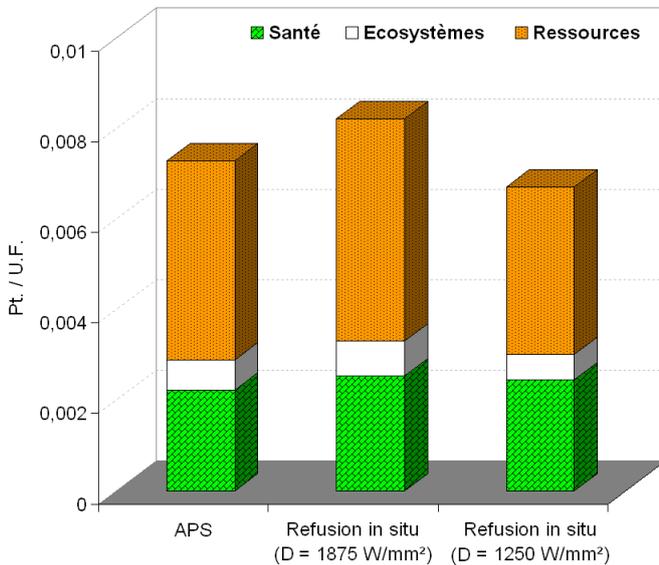


Figure iii-11 - Bilans environnementaux des procédés APS et de refusion laser en fonction de la puissance du laser.

3.3.4.3. Influence de la préparation de surface

Dans le cadre de la refusion laser *in situ*, il peut être envisagé de réaliser des dépôts sans préparation du substrat avant traitement. Cet aspect sera discuté d'un point de vue technique dans les chapitres 4 et 5, mais il semble judicieux d'analyser le bénéfice environnemental de la suppression d'une telle étape, essentielle en projection thermique (Figure iii-12).

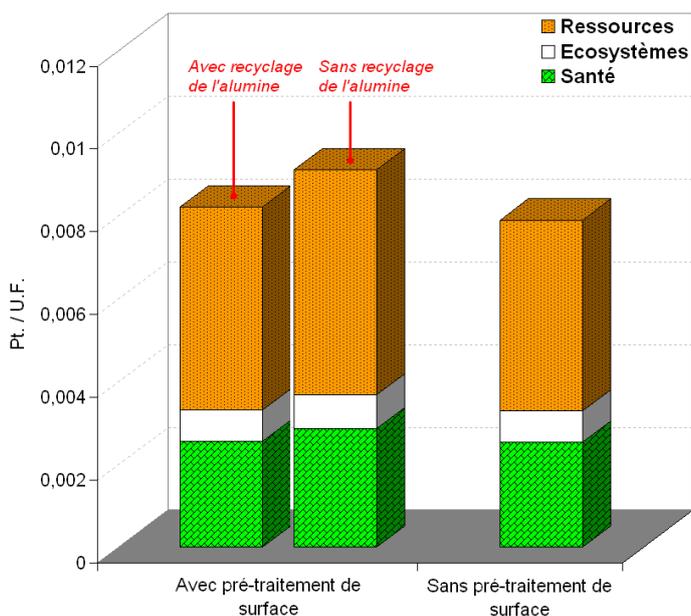


Figure iii-12 - Bilans environnementaux de dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser *in situ* avec et sans prétraitement du substrat.

Il est possible d'y remarquer une diminution du bilan environnemental liée à la suppression des étapes de dégraissage et de sablage. Cependant, malgré la suppression de l'étape de sablage, la diminution n'est que de l'ordre de 4%, surtout si l'alumine utilisée pour le sablage est recyclée à 50%. Ainsi, cette préparation de surface conventionnelle dans les différents procédés de projection thermique ne présente pas de dommages conséquents. L'impact lié au sablage provient surtout de l'énergie nécessaire à l'alimentation de la sableuse. En revanche, si l'alumine n'est pas recyclée, l'augmentation est alors environ de l'ordre de 10% par rapport au cas du recyclage (Figure iii-12), et dans ce cas, la suppression de l'étape de préparation de la surface a une incidence plus importante sur la réduction du bilan environnemental (~15%).

Concernant le dégraissage, c'est principalement l'utilisation de solvants qui dégrade la santé et les écosystèmes. L'alcool et l'acétone sont couramment utilisés dans l'industrie du traitement de surface pour dégraisser les pièces. Cependant, leurs impacts sur l'environnement sont limités car une fois utilisé, ces solvants, souillés par diverses impuretés, peuvent être récupérés et recyclés sur des sites spécifiques selon les normes ISO 9001 et ISO 14001 par distillation. Ils peuvent alors être soit réemployés dans la même application ou commercialisés pour d'autres utilisations.

3.4. Conclusion intermédiaire : synthèse relative à l'aspect environnemental des matériaux utilisés dans cette étude

Actuellement, l'éco-conception de traitement de surface est encore peu pratiquée. L'analyse du cycle de vie est un outil puissant pour déterminer toutes les incidences sur l'environnement de diverses technologies, relatives aux matériaux et aux procédés appliqués à une unité fonctionnelle. Mais elle exige certaines données souvent très difficiles à obtenir. Dans un système de production mondialisé, les impacts peuvent s'accroître si des étapes sont réalisées sur des sites de production différents. En outre, lors de la réalisation des inventaires, certaines données sont difficiles à estimer et devraient être précisées par un dialogue accru entre partenaires. Il sera plus simple de faire des analyses comparatives plus détaillées entre différents processus lorsque les bases de données seront davantage mutualisées entre entreprises ou affichées de façon plus transparente...

Cependant, ce chapitre a mis en évidence la possibilité d'une évaluation environnementale des procédés de traitement de surface. Comparer les incidences environnementales de dépôts réalisés par voie sèche ou électrolytiques n'est pas une tâche aisée, et fait suite à un inventaire de données fastidieux, en raison du nombre de paramètres pouvant affecter le résultat final. Ces paramètres sont de plus fortement interdépendants et les rendements de déposition influencent fortement les résultats, tout comme le taux de recyclage des matériaux après traitement. La qualité de l'inventaire influence bien sûr le résultat final.

Les procédés par voie sèche ont montré une réduction générale des impacts environnementaux de l'ordre de 75% par rapport aux dépôts électrolytiques de chrome dur. Bien qu'il intègre toutes les incidences sur l'environnement de la production des produits chimiques utilisés, le bilan du procédé électrolytique aurait été beaucoup plus élevé s'il n'avait pas été tenu compte dans cette étude des réglementations en vigueur en France par rapport aux émissions dans l'eau et dans l'air des substances polluantes. La projection Cold Spray a présenté un excellent bilan environnemental, ce qui peut être un réel atout pour le développement industriel de ce procédé. Par ailleurs, si les matériaux usuellement étudiés comme alternative aux dépôts de chrome dur ont présenté de bons résultats environnementaux, l'alliage NiCrBSi s'est révélé lui aussi très

performant ; le procédé de projection plasma, plus propre que la projection HVOF, ainsi que le rechargement laser présentent un excellent bilan avec ce matériau.

Enfin, la durée de vie des dépôts, quel que soit le processus appliqué reste une donnée prépondérante, pouvant fortement affecter leur bilan environnemental. Mais un taux d'usure important peut être compensé par un recyclage bien maîtrisé (cas des dépôts d'inox AISI 316L). Inversement, un très faible taux d'usure peut être accompagné d'une valorisation très négative en fin de vie, ce qui alourdit le bilan environnemental correspondant (cas de $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-NiCr}$). Ainsi, des caractérisations mécaniques et chimiques poussées sont nécessaires pour caractériser le comportement des matériaux envisagés tels que les dépôts de NiCrBSi et elles sont présentées dans les chapitres suivants. De la même manière, le procédé innovant de refusion laser *in situ* démontre un fort potentiel environnemental, ce qui peut faire de lui un candidat à la substitution des dépôts électrolytiques de chrome dur, ou dans une autre configuration, comme alternative « verte » aux procédés de refusion couramment employés industriellement. Des caractérisations structurales, mais également mécaniques des dépôts restent donc nécessaires et seront abordées dans la suite de ce manuscrit.

Références bibliographiques du chapitre 3

[III-1] P. Morisset, Chromage dur et décoratif, 4^e Ed., CETIM (1993).

[III-2] <http://www.epa.gov>, consulté le 05/06/09.

[III-3] G. Cushnie, Electroplating Waste Water Pollution Control Technology (Pollution Technology Review), Noyes Publication (1985).

[III-4] M. Owlad, M.K. Aroua, W.A. Wan Daud, S. Baroutian, Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review, Water, Air, & Soil Pollution 200 (2009) 59-77.

[III-5] P. Pajunen, Hard chrome bath purification and recovery using ion exchange, Metal Finishing 93 (1995) 40-45.

[III-6] T. Sahraoui, N.E. Fenineche, G. Montavon, C. Coddet, Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty), Journal of Materials Processing Technology 152 (2004) 43-55.

[III-7] Y. Li, Y.B. Wang, X. Gou, Y.B. Su, G. WAN, Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China, Journal of Environmental Sciences 18 (2006) 1124-1134.

[III-8] Ecoinvent, The Life Cycle Inventory Data, v2.0, 2009.

[III-9] D.E. Garrett, Borax and Sassolite Deposits, Borates: handbook of deposits, processing, properties, and use (1998) 51-112.

[III-10] O. Sahin, A.N. Bulutcu, Production of high bulk density anhydrous borax in fluidized bed granulator, Chemical Engineering and Processing 41 (2002) 135-141.

[III-11] F. Gu, B.A. Wills, Chromite: mineralogy and processing, Minerals Engineering 1 (1988) 235-240.

[III-12] M.S. Prasad, Production of copper and cobalt at Gecamines, Zaire, Minerals Engineering 2 (1989) 521-541.

- [III-13] B. Mishra, Cobalt and Nickel Production. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, K.H.J. Buschow *et al.* Eds, Elsevier, pp. 1288-1294 (2001).
- [III-14] S. Wang, Cobalt: Its Recovery, Recycling, and Application, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 58 (2006) 47-50.
- [III-15] L.V. Soares Monteiro, R. Perez Xavier, M.W. Hitzman, C. Juliani, C.R. De Souza, E.R. Carvalho, Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration at the Sossego iron oxide-copper-gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil, Ore Geology Reviews 34 (2008) 317-336.
- [III-16] International Iron and Steel Institute: www.steeluniversity.org, consulté le 19/05/2008.
- [III-17] J.A.M. Van den Berg, Y. Yang, H.H.K. Nauta, A. Van Sandwijk, M.A. Reuter, Comprehensive processing of low grade sulphidic molybdenum ores, Minerals Engineering 15 (2002) 879-883.
- [III-18] http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum_market_information/molybdenum_ore_reserves.html, consulté le 13 avril 2008.
- [III-19] F. Maratray, Molybdène et alliages, Techniques de l'Ingénieur M2374 (1992).
- [III-20] J.R. Boldt, The Winning of Nickel. Its Geology, Mining, and Extractive Metallurgy, Methuen (1967).
- [III-21] A. Agrawal, V. Kumar, B.D. Pandey, K.K. Sahu, A comprehensive review on the hydro metallurgical process for the production of nickel and copper powders by hydrogen reduction, Materials research bulletin 41 (2006) 879-892.
- [III-22] S.I. Subbotin, G.L. Naumchik, I.S. Rakhimova, Structure of the earth's crust and upper mantle, Tectonophysics 2 (1965) 111-150.
- [III-23] D.M. Hausen, Process mineralogy applied to exploration, development and exploitation of select Tungsten Ores, Ore Geology Reviews 4 (1989) 201-230.
- [III-24] <http://www.chinatungsten.com/French/Tungsten-Mines-in-China.htm>, consulté le 15 avril 2008.
- [III-25] H. Pastor, Métallurgie et recyclage du tungstène - Procédés, Techniques de l'Ingénieur M2378 (1988).
- [III-26] H. Pastor, Propriétés du tungstène et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur M570 (1985).
- [III-27] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, Materials Science and Engineering: R 65 (2009) 39-104.
- [III-28] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, Les aciers inoxydables, Edp Sciences, Les éditions de la Physique (1990).
- [III-29] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd. (2008).
- [III-30] A. Proner, Revêtements par projection thermique, Techniques de l'Ingénieur M1645 (1999).
- [III-31] A. Allimant, M.P. Planche, Y. Bailly, L. Dembinski, C. Coddet, Progress in gas atomization of liquid metals by means of a De Laval nozzle, Powder Technology 190 (2009) 79-83.
- [III-32] Höganäs, Thermal Surfacing Powder choice with ease (2010).
- [III-33] NF EN 657 Projection thermique. Terminologie, classification.
- [III-34] E. Irissou, J.-G. Legoux, A.N. Ryabinin, B. Jodoin, C. Moreau, Review on Cold Spray Process and Technology: Part I - Intellectual Property, Journal of Thermal Spray Technology 17 (2008) 495-516.
- [III-35] V.F. Kosarev, S.V. Klinkov, A.A. Sova, Recently Patented Facilities and Applications in Cold Spray Engineering, Recent Patents on Engineering 1 (2007) 35-42.

- [III-36] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H.J. Richter, An analysis of the cold spray process and its coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 11 (2002) 542-550.
- [III-37] W.-Y. Li, H. Liao, G. Douchy, C. Coddet, Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, *Materials & Design* 28 (2007) 2129-2137.
- [III-38] H.L. De Villiers Lovelock, Powder / Processing / Structure Relationships in WC-Co Thermal Spray Coatings: A Review of the Published Literature, *Journal of Thermal Spray Technology* 7 (1998) 357-373.
- [III-39] Q. Yang, T. Senda, A. Ohmori, Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings, *Wear* 254 (2003) 23-34.
- [III-40] M. Magnani, P.H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, C.S. Fugivara, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4746-4757.
- [III-41] N. Espallargas, J. Berget, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, P.H. Suegama, Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1405-1417.
- [III-42] J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti, Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings, *Corrosion Science* 48 (2006) 2998-3013.
- [III-43] F. Otsubo, H. Era, T. Uchida, K. Kishitake, Properties of Cr₃C₂-NiCr cermet coating sprayed by high power plasma and HVOF processes, *Journal of Thermal Spray Technology* 9 (2000) 499-504.
- [III-44] T. Sahraoui, H.I. Feraoun, N. Fenineche, G. Montavon, H. Aourag, C. Coddet, HVOF-sprayed Tribaloy[®]-400: microstructure and first principle calculations, *Materials Letters* 58 (2004) 2433-2436.
- [III-45] W. Xu, R. Liu, P.C. Patnaik, M.X. Yao, X.J. Wu, Mechanical and tribological properties of newly developed Tribaloy alloys, *Materials Science and Engineering A* 452-453 (2007) 427-436.
- [III-46] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, M. Montorsi, F. Pighetti Mantini, M. Barletta, Microstructural and tribological comparison of HVOF-sprayed and post-treated M-Mo-Cr-Si (M = Co, Ni) alloy coatings, *Wear* 263 (2007) 1397-1416.
- [III-47] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, Characterisations of HVOF sprayed NiCrBSi coatings on Ni- and Fe-based superalloys and evaluation of cyclic oxidation behaviour of some Ni-based superalloys in molten salt environment, *Thin Solid Films* 515 (2006) 95-105.
- [III-48] W.-M. Zhao, Y. Wang, T. Han, K.-Y. Wu, J. Xue, Electrochemical evaluation of corrosion resistance of NiCrBSi coatings deposited by HVOF, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 118-125.
- [III-49] M.P. Planche, H. Liao, B. Normand, C. Coddet, Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2465-2473.
- [III-50] R. González, M. Cadenas, R. Fernández, J.L. Cortizo, E. Rodríguez, Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser, *Wear* 262 (2007) 301-307.
- [III-51] Z. Bergant, J. Grum, Quality Improvement of Flame Sprayed, Heat Treated, and Remelted NiCrBSi Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009) 380-391.
- [III-52] J. Denape, Y. Berthier, L. Vincent. Wear particle life in a sliding contact under dry conditions: third body approach. Proceedings of the NATO ASI on Fundamentals of and Bridging the Gap Between Macro- and Micro / Nanoscale Tribology, Keszthely, Hungary (2000).
- [III-53] J.F. Archard, Contact and Rubbing of Flat Surfaces, *Journal of Applied Physics* 24 (1953) 981-988.

- [III-54] ASTM G31. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals (2004).
- [III-55] A. Wank, B. Wielage, H. Pokhmurska, E. Friesen, G. Reisel, Comparison of hardmetal and hard chromium coatings under different tribological conditions, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1975-1980.
- [III-56] Y. Ishikawa, J. Kawakita, S. Kuroda, S. Osawa, T. Itsukaichi, Y. Sakamoto, M. Takaya, Evaluation of corrosion and wear resistance of hard cermet coatings sprayed by using an improved HVOF process, *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005) 384-390.
- [III-57] J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti, E. Fernández, High-velocity oxyfuel Cr₃C₂-NiCr replacing hard chromium coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005) 335-341.
- [III-58] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvardi, S. Riccò, Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 2995-3009.
- [III-59] A. Kumar, J. Boy, R. Zatorski, L.D. Stephenson, Thermal spray and weld repair alloys for the repair of cavitation damage in turbines and pumps: A technical note, *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005) 177-182.
- [III-60] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt, H. Kreye, The cold spray process and its potential for industrial applications, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006) 223-232.
- [III-61] J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino, Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, *Tribology International* 36 (2003) 181-187.
- [III-62] S. Harsha, D.K. Dwivedi, A. Agarwal, Influence of CrC addition in Ni-Cr-Si-B flame sprayed coatings on microstructure, microhardness and wear behaviour, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 38 (2008) 93-101.
- [III-63] D.J. De Renzo, *Corrosion Resistant Materials Handbook*, Fourth Edition, Noyes (1985).
- [III-64] C. Navas, R. Colaço, J. de Damborenea, R. Vilar, Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6854-6862.
- [III-65] R.U. Ayres, Metals recycling: economic and environmental implications, *Resources, Conservation and Recycling* 21 (1997) 145-173.
- [III-66] S.F. Sibley, W.C. Butterman, Metals recycling in the United States, *Resources, Conservation and Recycling* 15 (1995) 259-267.
- [III-67] G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, disponible sur Internet : <http://www.senat.fr/rap/100-261/100-261.html>, Rapport d'information 261 (2001).
- [III-68] J.E. Gallot, D. Zegan, Y. Comeau, R. Chabot, Contaminated liquid treatment using electrocoagulation and flotation decantation, Patent Nb: PCT/CA2005/000910 (2005).
- [III-69] M. Yellishetty, P.G. Ranjith, D.L. Kumar, Metal concentrations and metal mobility in unsaturated mine wastes in mining areas of Goa, India, *Resources, Conservation and Recycling* 53 (2009) 379-385.
- [III-70] R. Lauwerys, *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 4^{ème} Ed., Masson (2003).
- [III-71] Directive 2006/12/CE du Parlement Européen et du Conseil relative aux déchets (2006).
- [III-72] P. Chalmin, *Le poivre et l'or noir : l'extraordinaire épopée des matières premières*, Bourin (2007).
- [III-73] Y.M. Chen, J.J. Tessier. Résultats d'études sur le comportement en frottement des aciers inoxydables. Actes des Journée Technique A3TS - Ile de France, Paris (2008).
- [III-74] J. Johnson, B.K. Reck, T. Wang, T.E. Graedel, The energy benefit of stainless steel recycling, *Energy Policy* 36 (2008) 181-192.

- [III-75] B.K. Reck, D.B. Müller, K. Rostkowski, T.E. Graedel, Anthropogenic Nickel Cycle: Insights into Use, Trade, and Recycling, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 3394-3400.
- [III-76] R.L. Paul, W.A.M. Te Riele, M.J. Nicol, A novel process for recycling tungsten carbide scrap, *International Journal of Mineral Processing* 15 (1985) 41-56.
- [III-77] S. Rotha, S. Hirschberg, C. Bauer, P. Burgherr, R. Dones, T. Heck, W. Schenler, Sustainability of electricity supply technology portfolio, *Annals of Nuclear Energy* 36 (2009) 409-416.
- [III-78] M. Goedkoop, R. Spriensma, The Eco-indicator 99: A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. A Methodology Report. 3rd Ed, PRé Consultants, Amersfoort, NL (2001).
- [III-79] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H.-J. Althaus, G. Doka, R. Dones, S. Hellweg, T. Heck, R. Hirschler, T. Nemecek, G. Rebitzer, M. Spielmann, Overview and Methodology. Final report ecoinvent 2000 (1). Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH (2004)
- [III-80] C.W. Forsberg, Sustainability by combining nuclear, fossil, and renewable energy sources, *Progress in Nuclear Energy* 51 (2009) 192-200.
- [III-81] IPCC, Third Assessment Report "Climate Change 2001". Disponible en ligne : http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/247.htm, consulté le 06/02/08.
- [III-82] J.L. Dufresnes, L'utilisation du potentiel de réchauffement global pour comparer les émissions de méthane et de dioxyde de carbone, *La Météorologie* 64 (2009) 54-58.
- [III-83] Computer Support Group, Electric power pollution calculator: <http://www.csgnetwork.com/elecpowerpolcalc.html>, consulté le 26/11/2008.
- [III-84] J. Kabata, A. Skorek, V. Rajagopalan. Calculation of the direct energy consumption in heat treatment processes, *Electrical and Computer Engineering* 1 (1994) 89-92.
- [III-85] Y. Yang, R.A. De Jong, M.A. Reuter, CFD prediction for the performance of a heat treatment furnace, *Progress in Computational Fluid Dynamics* 7 (2007) 209-218.
- [III-86] G. Bolelli, L. Lusvardi, Heat treatment effects on the tribological performance of HVOF sprayed Co-Mo-Cr-Si coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006) 802-810.
- [III-87] J. Dutta Majumdar, R. Galun, B.L. Mordike, I. Manna, Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy, *Materials Science and Engineering A* 361 (2003) 119-129.
- [III-88] J. Mateos, J.M. Cueto, E. Fernández, R. Vijande, Tribological behaviour of plasma-sprayed WC coatings with and without laser remelting, *Wear* 239 (2000) 274-281.

Chapitre 4 - Analyse structurale des dépôts

4.1 Etude métallographique des dépôts électrolytiques de chrome dur	145
4.2. Analyses morphologiques et chimiques des dépôts bruts de projection.....	146
4.3. Effet des paramètres d'irradiation laser sur l'état de refusion des revêtements.....	148
4.3.1. Dépôts obtenus par rechargement laser	148
4.3.2. Effet des paramètres opératoires d'irradiation laser sur la refusion laser <i>a posteriori</i> des revêtements	152
4.4. Dépôts réalisés par projection plasma et refondus <i>in situ</i>	160
4.4.1. Influence du pas de balayage	160
4.4.2. Influence de l'état de surface du substrat avant refusion	162
4.4.3. Influence de la densité d'énergie laser	166
4.4.4. Etude des phases présentes dans les dépôts refondus	168
4.4.5. Ajout de particules céramiques réfractaires de carbures de tungstène.....	170
4.5. Conclusions du chapitre 4	181
Références bibliographiques du chapitre 4	182

4.1 Etude métallographique des dépôts électrolytiques de chrome dur

Les principales caractéristiques du procédé de chromage ont été rappelées dans l'étude bibliographique. Les dépôts sont réalisés directement sur substrat, sans sous-couche de nickel. En général, une sous-couche de nickel est appliquée sur le substrat pour augmenter la résistance à la corrosion du dépôt de chrome dur. Les figures iv-1 et iv-2 présentent une coupe métallographique ainsi qu'une vue de la surface des dépôts.

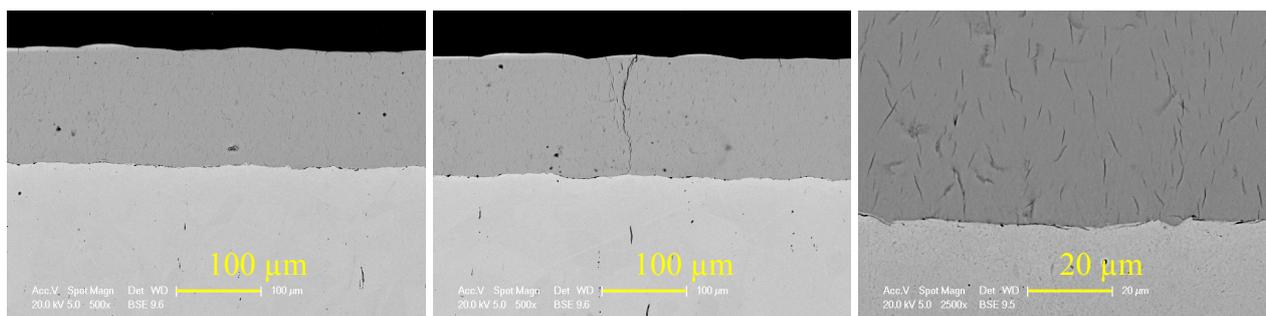


Figure iv-1 - Coupe polie d'un dépôt électrolytique de chrome dur élaboré en courant continu.

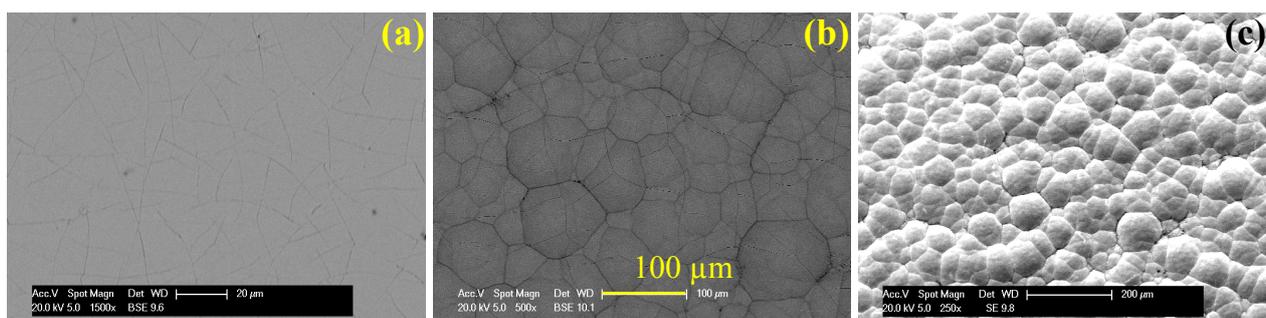


Figure iv-2 - Surface polie (a) et brute de déposition (b et c) d'un dépôt électrolytique de chrome dur élaboré en courant continu.

Les différentes images présentées ci-dessus révèlent une tendance à la fissuration traversante ainsi qu'un état de surface noduleux dû en partie à la technique électrochimique de déposition et la forte épaisseur du dépôt. Certaines fissures pénètrent profondément dans la couche de chrome parcourue par un réseau de microfissures, ce qui limitera la tenue en corrosion de l'échantillon. Les dépôts de chrome dur ont été réalisés dans des conditions standard (densité de courant = 45 A/dm^2 , $T = 53^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{CrO}_4] = 350 \text{ g/L}$), mais la densité de microfissures peut être réduite en ajustant la température, la composition des bains, la densité de courant... [IV-1]. Par ailleurs, la rugosité des dépôts, calculée par profilométrie confocale, est faible ($R_a = 1,96 \pm 0,12 \text{ µm}$), ce qui a l'avantage de supprimer des étapes supplémentaires de rectification en sortie de bain.

Les analyses chimiques par EDS et par DRX réalisées sur la surface d'un dépôt électrolytique de chrome ont révélé seulement la présence de chrome métallique, car la très faible épaisseur de la couche de chrome oxydée lors du traitement n'est pas détectée par ces techniques de caractérisations. De la même manière, l'analyse rigoureuse des microstructures des dépôts réalisés par voie sèche liées directement aux performances chimiques et mécaniques est menée dans la suite de ce chapitre.

4.2. Analyses morphologiques et chimiques des dépôts bruts de projection

Afin de mieux comprendre les modifications générées par le procédé de refusion laser *in situ*, il est nécessaire d'analyser la morphologie des dépôts bruts de projection obtenus par projection plasma. La figure iv-3 présente la morphologie typique d'un revêtement brut de projection élaboré à la torche à plasma d'arc soufflé atmosphérique. Les revêtements de NiCrBSi ont une structure nettement lamellaire (Figure iv-4) avec une cohésion limitée de certaines lamelles (Figure iv-3) mais dans le cas de ce revêtement, la présence de microfissures verticales n'est pas observée. Les dépôts présentent des défauts emblématiques, à savoir la présence de particules infondues, une structure fortement anisotrope causée par un empilement de lamelles et l'existence de porosités qui se manifestent par des points sombres à la surface du dépôt (Figure iv-5). D'autre part, les différents éléments constitutifs du dépôt sont répartis de manière très homogène dans la structure, sans distinction possible de phases (Figure iv-5). Les précipités de silicium observés correspondent à des inclusions (de silicium) provenant du papier abrasif en SiC utilisé pour la préparation de surface. Tous ces points plus intenses sont en effet observés exclusivement au niveau des porosités. Le silicium étant très sensible à l'oxydation, il est normal de retrouver la présence d'oxygène en ces mêmes points.

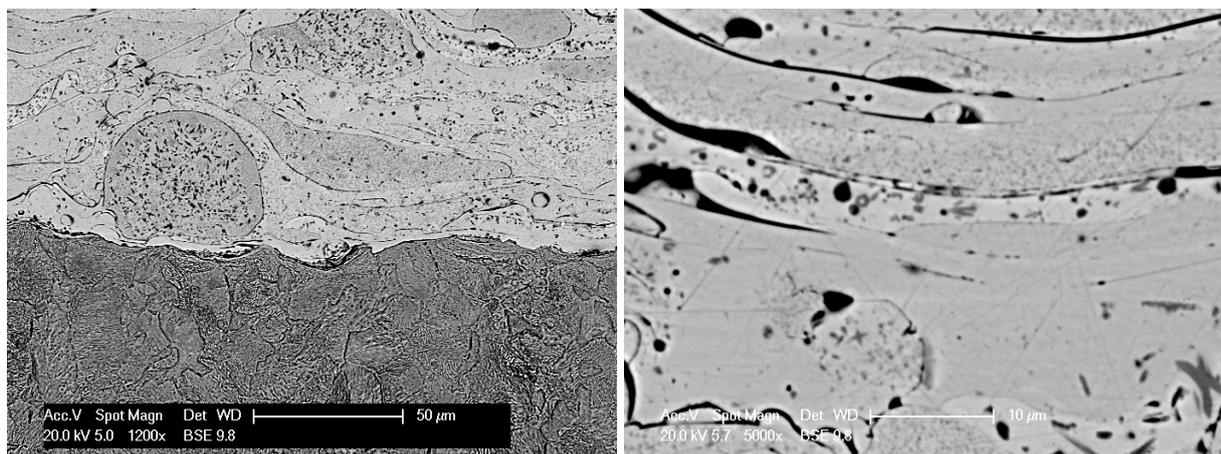


Figure iv-3 - Interface et coupe polie d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par projection à la torche à plasma d'arc soufflé.

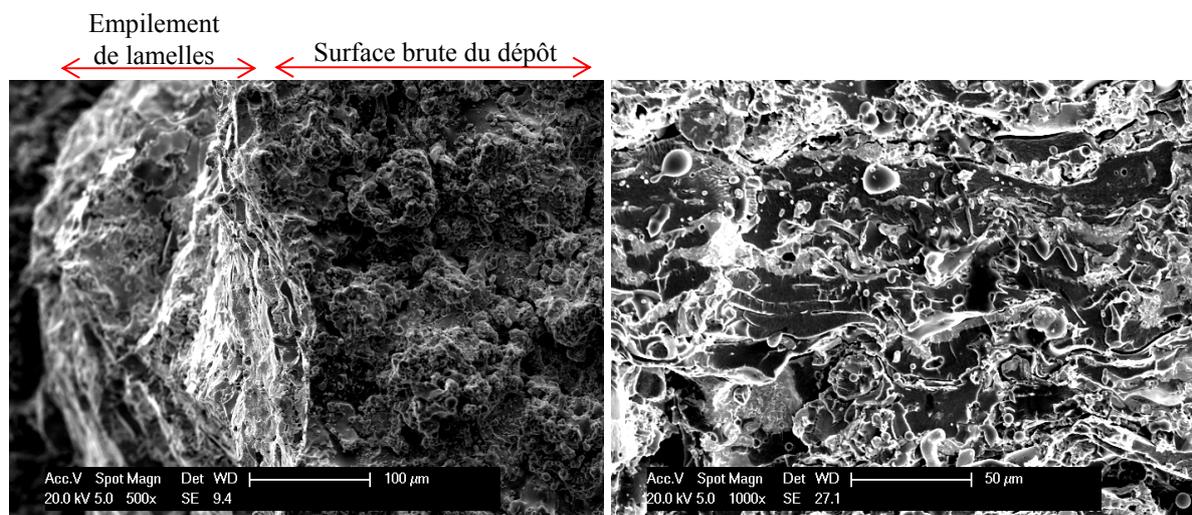


Figure iv-4 - Vue de dessus en fractographie (à gauche) et fractographie (coupe) d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par projection à la torche à plasma d'arc soufflé (à droite).

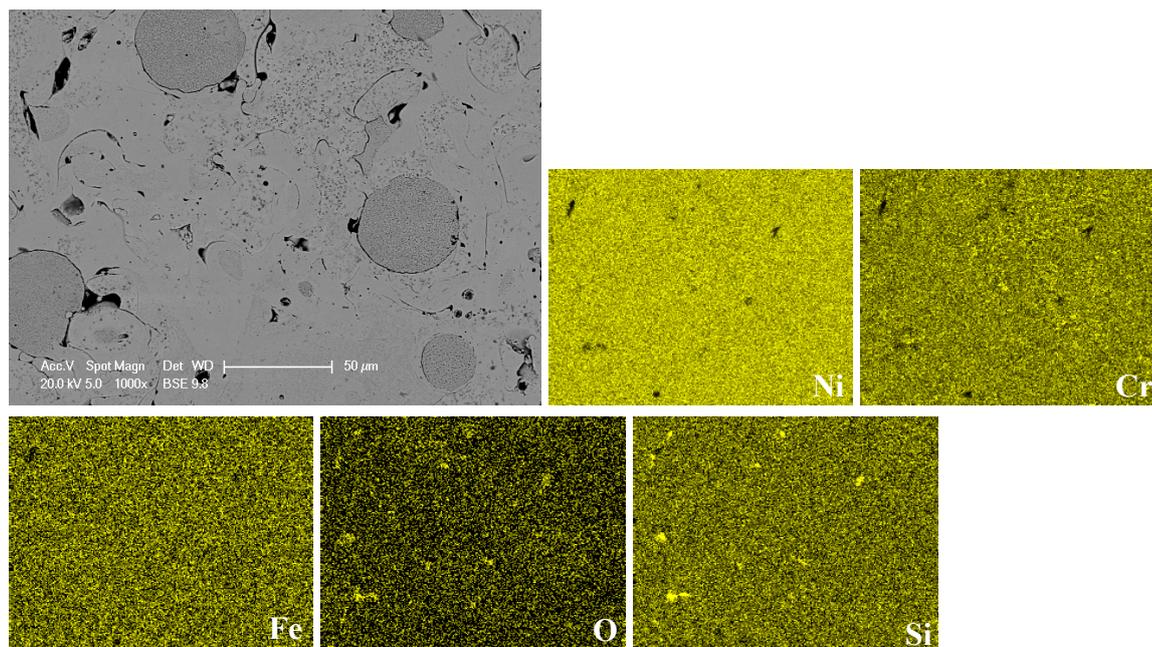


Figure iv-5 - Cartographie chimique des éléments constituant le dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00).

Les particules projetées, sous forme de gouttelettes, partiellement liquides, qui s'écrasent sur le substrat, forment en se solidifiant un empilement irrégulier de disques plus ou moins jointifs ; la porosité qui en résulte est essentiellement orientée selon des surfaces parallèles à l'interface. Mesurée selon la norme ASTM E2109 [IV-2], elle est de $(4,2 \pm 0,4)\%$ pour les grades 1160-00 et 1140-00. En effet, la porosité ne dépend pas des matériaux (dans ce cas), mais uniquement de la technique de projection. Couplée à l'empilement des lamelles, elle conduit à une présence importante d'oxygène dans le dépôt, comme le montre l'analyse chimique (Figure iv-6). Malgré sa tendance à l'oxydation dans le plasma, du fait de la température élevée du traitement, la poudre ne fait pas subir de grande modification à la composition chimique du dépôt ¹.

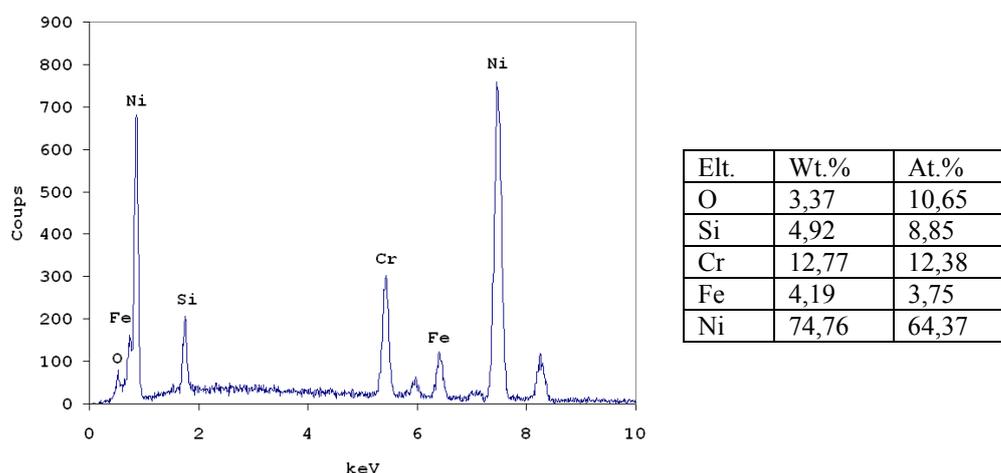


Figure iv-6 - Analyse chimique réalisée par EDS sur une coupe polie d'un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00).

Les surfaces brutes de projection présentent une rugosité importante ($R_a = 9,6 \pm 2,3 \mu\text{m}$), en raison de la granulométrie des particules projetées, de leurs conditions de fusion, et de leur empilement (Figure iv-7). D'autre part, la courbe d'Abbott-Firestone de la surface brute de projection, qui affiche la distribution statistique des profondeurs des points de la surface, montre

¹ Le bore n'est pas discernable par la technique d'analyse utilisée.

une allure homogène de l'état de surface, avec une répartition des densités de profondeurs assez resserrée. Il est donc nécessaire de rectifier les surfaces après traitement, une telle rugosité étant un facteur limitant dans de nombreuses applications industrielles.

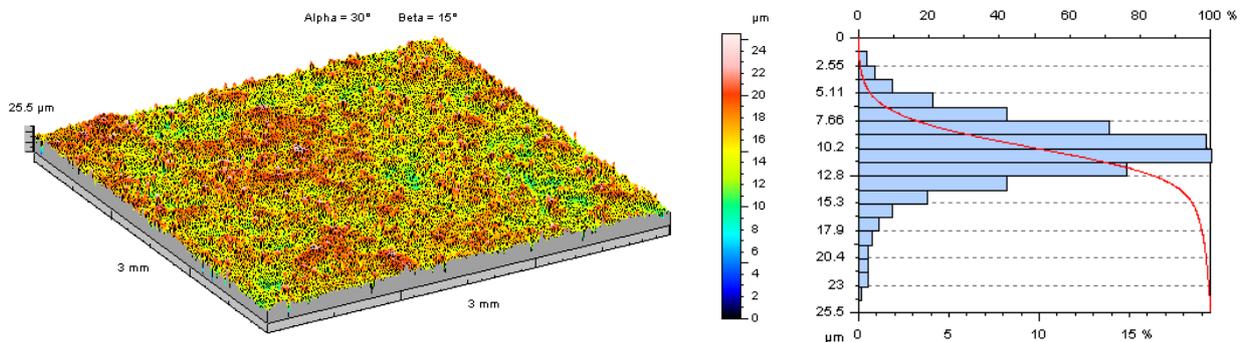


Figure iv-7 - Etat de surface d'une surface brute de projection et courbe d'Abbott-Firestone déterminée par profilométrie confocale.

Les dépôts bruts de projection présentent donc une microstructure perturbée (porosité, particules infondues, lamelles...). Dès lors, il semble intéressant d'analyser l'influence du traitement laser sur l'évolution de cette microstructure, car cette dernière peut avoir une influence sur la résistance à l'usure [IV-3] et à la corrosion [IV-4].

4.3. Effet des paramètres d'irradiation laser sur l'état de refusion des revêtements

L'étude bibliographique a révélé que l'utilisation d'un traitement laser peut être bénéfique pour corriger certains défauts des dépôts réalisés par projection plasma. En effet, le laser peut densifier les couches. A titre de comparaison, les microstructures observées en rechargement laser simple devront tout d'abord être analysées.

4.3.1. Dépôts obtenus par rechargement laser

Il est tout d'abord nécessaire d'analyser les dépôts réalisés par rechargement laser, afin de leur comparer les structures obtenues ultérieurement par refusion laser *in situ*. Différents points sont à cibler : d'une part l'interface des dépôts, puis leurs microstructures et enfin l'analyse des phases présentes. Dans le cas du rechargement laser, l'adhésion substrat/dépôt est de type métallurgique et la présence d'une fine zone affectée thermiquement (ZAT) est observée. Ce phénomène peut être expliqué notamment par la fusion du substrat lors de la première passe sous l'irradiance du faisceau laser qui fond également le jet de poudre. Un équilibre se fait ensuite par l'homogénéisation progressive du bain de fusion liquide, assurée par les mouvements de convection résultant de l'action de la gravité, de la viscosité et de la tension superficielle. De plus, contrairement aux dépôts réalisés par projection APS, les microstructures des dépôts de NiCrBSi ne présentent ni porosité ni microfissures.

Pour les deux alliages, la composition chimique des revêtements n'est pas modifiée par rapport à la composition chimique des poudres utilisées pour réaliser les dépôts. L'analyse chimique des ZAT révèle en revanche une large présence de fer en raison de la fusion du substrat lors de la première passe de traitement (Tableau iv-1). Quelques petites distinctions semblent néanmoins apparaître selon la nature des poudres.

Tableau iv-1 - Analyse chimique réalisée par EDS des éléments présents dans le dépôt et dans la Zone Affectée Thermiquement pour les dépôts NiCrBSi grade 1560-00 et 1540-00.

Elt.	1560-00				1540-00			
	Dépôt		ZAT		Dépôt		ZAT	
	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%
Si	4,82	9,34	2,90	5,70	3,37	6,69	2,55	5,07
Cr	17,48	18,32	8,36	8,86	8,14	8,74	15,58	16,72
Fe	4,71	4,59	28,07	27,71	2,87	2,85	23,12	23,1
Ni	72,99	67,75	63,57	57,73	85,62	81,72	58,75	55,85

4.3.1.1. Analyse de l'alliage NiCrBSi grade 1540-00

L'observation de l'interface du dépôt permet de remarquer la présence d'une fine zone affectée thermiquement (ZAT), d'une épaisseur d'environ 20 μm (Figure iv-8). La tache noire, observée sur le substrat, est un agrégat de silicium incrusté lors de la phase de polissage. La diffusion du fer, élément majoritaire du substrat, est limitée lors de la réalisation du dépôt, ce qui évite de trop modifier les propriétés mécaniques des échantillons. Dans la ZAT, le pourcentage massique de fer est néanmoins plus important que dans le reste du dépôt, ce qui confirme la fusion du substrat lors de la première passe sous l'irradiance du faisceau laser (Tableau iv-1). En outre, une fine bande ($e \sim 4 \mu\text{m}$) à la limite de l'interface dépôt/substrat est également observée (Figure iv-8) dont l'analyse chimique révèle une forte présence de chrome en plus du nickel ($\sim 60\%$) et du fer ($\sim 15\%$). Cette modification chimique de l'interface peut s'avérer être un atout potentiel pour les propriétés mécaniques du dépôt, dès lors que des précipités de chrome sont observés (Figure iv-9, zone (2)). En effet, ces derniers peuvent améliorer le comportement mécanique de l'interface [IV-5].

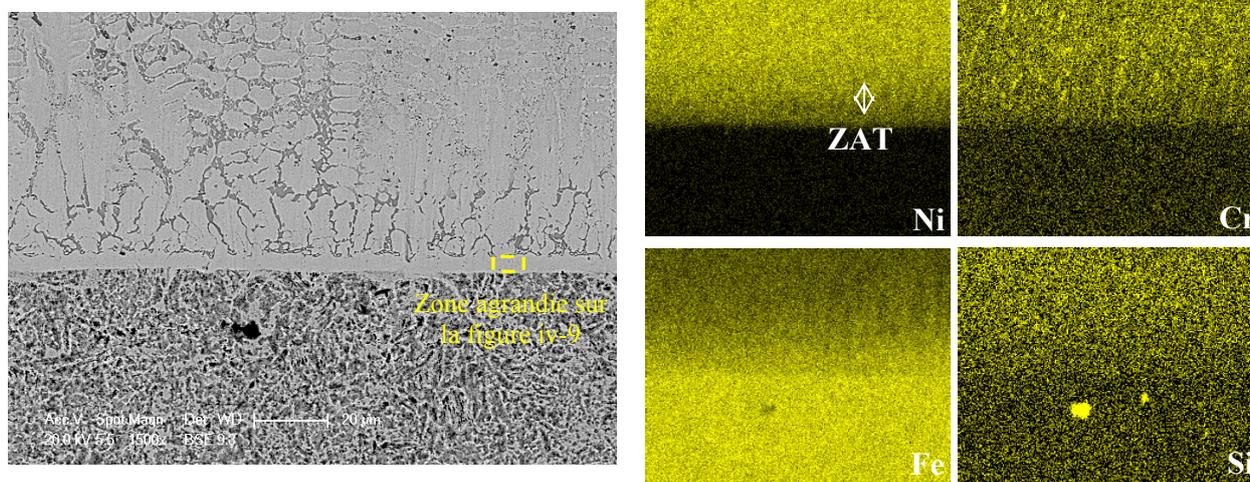
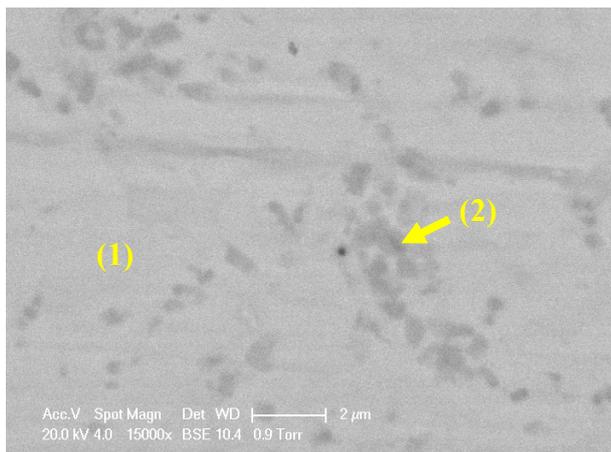


Figure iv-8 - Cartographie chimique des éléments présents dans le dépôt de NiCrBSi (grade 1540-00) réalisé par rechargement laser.



Elt.	Zone (1)		Zone (2)	
	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%
Si	4,02	9,82	3,56	6,94
Cr	8,30	5,60	18,81	19,84
Fe	19,93	11,75	14,75	14,48
Ni	67,75	72,83	62,89	58,54

Figure iv-9 - Agrandissement et analyses chimiques de la bande à la limite de l'interface substrat/dépôt (dépôt NiCrBSi grade 1540-00).

Dans le cas du grade 1540-00, les dépôts obtenus contiennent une faible quantité de chrome (7,54% en masse contre 15,08% en masse pour le grade 1560-00). Ils présentent donc une structure avec une morphologie dendritique différente et une composition chimique relativement homogène. Ainsi, des précipités de chrome sont présents (Zone (3), tableau iv-2), mais leur taille est réduite et leur répartition est assez dispersée (Figure iv-10).

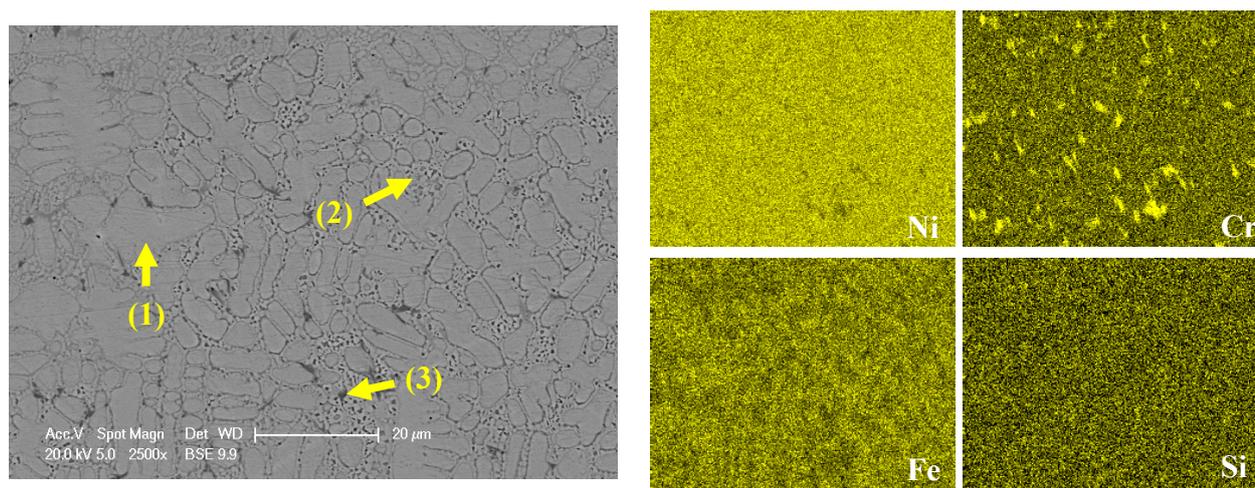


Figure iv-10 - Microstructure du dépôt de NiCrBSi (grade 1540-00) obtenu par rechargement laser et cartographie chimique des éléments présents dans le dépôt réalisée sur une surface polie.

Tableau iv-2 - Analyse chimique réalisée par EDS des éléments présents dans le dépôt.

Elt.	Zone (1)		Zone (2)		Zone (3)	
	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%
Si	1,64	3,30	3,33	6,59	1,44	2,78
Cr	5,51	6,10	8,39	8,95	51,60	53,73
Fe	2,69	2,73	3,10	3,08	18,66	17,39
Ni	90,16	87,87	85,18	81,47	28,30	26,10

4.3.1.2. Analyse de l'alliage NiCrBSi grade 1560-00

Dans le cas du grade 1560-00, la taille de la ZAT est identique par rapport au grade 1540-00 (environ 20 μm) mais l'interface entre le dépôt et le substrat présente une fine structure dendritique d'environ 10 μm d'épaisseur (Figure iv-11). Cette zone affectée thermiquement présente donc une morphologie particulière différente de celle du reste du dépôt. Sa composition chimique révèle

également une plus large présence de fer par rapport au dépôt, et indique la présence de précipités de chrome (Figure iv-11). Enfin, il apparaît nettement un front planaire de solidification à l'interface, provenant de la dissipation thermique assurée par le substrat à l'interface, avec un gradient de température (G) suffisamment élevé et une vitesse de solidification (v) très lente. Le rapport G/v étant suffisamment élevé, une cristallisation planaire peut alors être visible [IV-6].

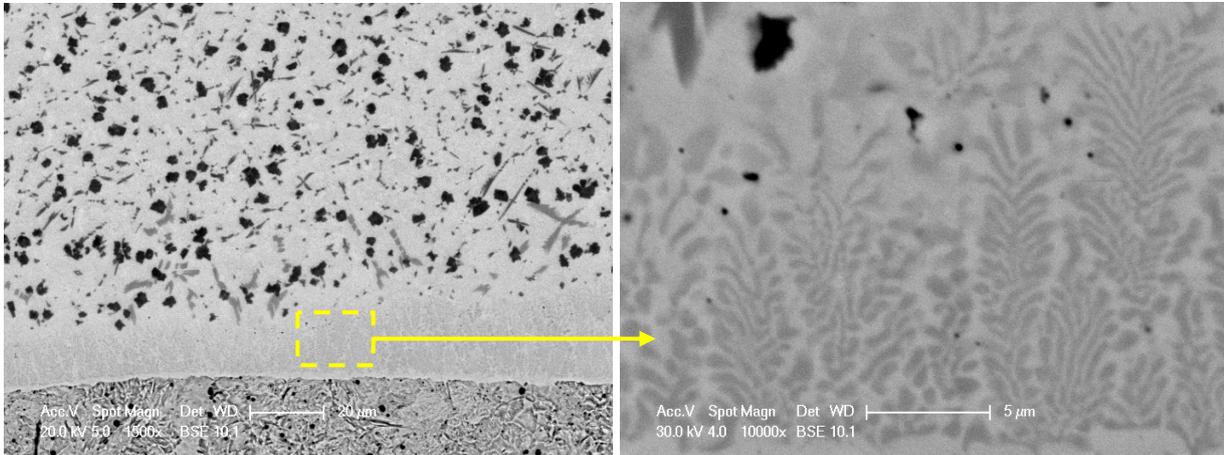


Figure iv-11 - Interface d'un dépôt de NiCrBSi (garde 1560-00) réalisé par rechargement laser.

La composition chimique du dépôt grade 1560-00 (Tableau iv-3) et la figure iv-12 montrent une répartition plus irrégulière du chrome. En effet, la microstructure de cet alliage est beaucoup moins homogène et plusieurs précipités de chrome sont observés dans la matrice Ni-Si-Fe (Figure iv-13). L'analyse par EDS de cette microstructure indique que la solution solide de nickel est riche en Si et Fe et pauvre en Cr, mais elle ne permet pas de conclure sur la répartition du bore dans la structure (cet élément étant trop léger). Tous les points noirs présentent une concentration élevée en chrome. Ce phénomène provient vraisemblablement des conditions particulières de solidification de l'alliage [IV-7]. Par ailleurs, le tableau iv-3 indique que les zones grises (zone 3 sur la figure iv-12) autour des points noirs, contiennent plus de fer que le reste de la structure.

Tableau iv-3 - Analyse chimique réalisée par EDS des éléments présents dans le dépôt.

Elt.	Zone (1)		Zone (2)		Zone (3)		Zone (4)	
	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%	Wt.%	At.%
Si	4,82	9,34	2,52	4,65	4,34	8,36	5,83	11,37
Cr	17,48	18,32	79,68	79,45	26,51	27,60	5,21	5,48
Fe	4,71	4,59	4,06	4,06	5,71	5,54	4,64	4,55
Ni	72,99	67,75	13,73	13,73	63,44	58,50	84,32	78,60

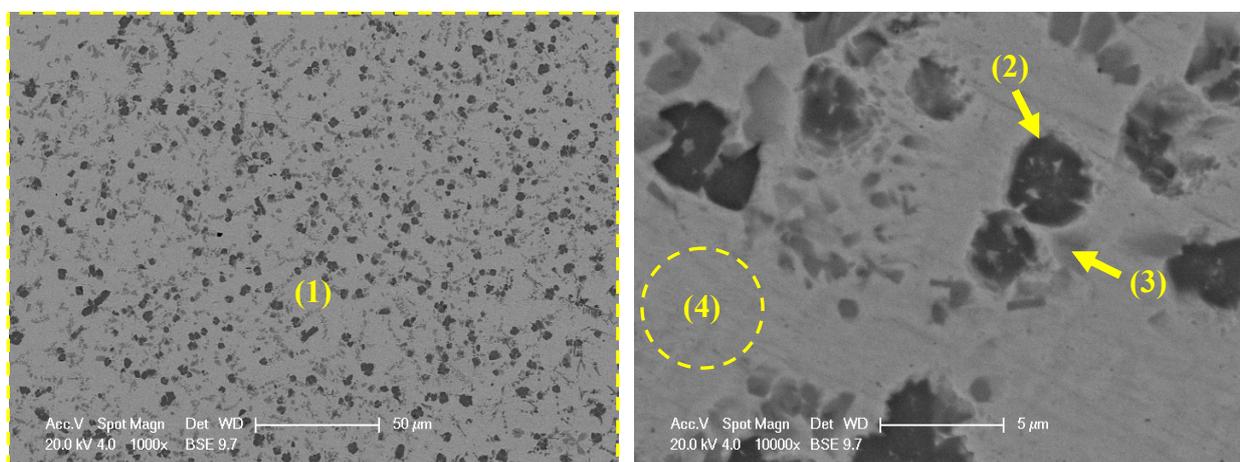


Figure iv-12 - Coupe polie d'un dépôt NiCrBSi (grade 1560-00) réalisé par rechargement laser.

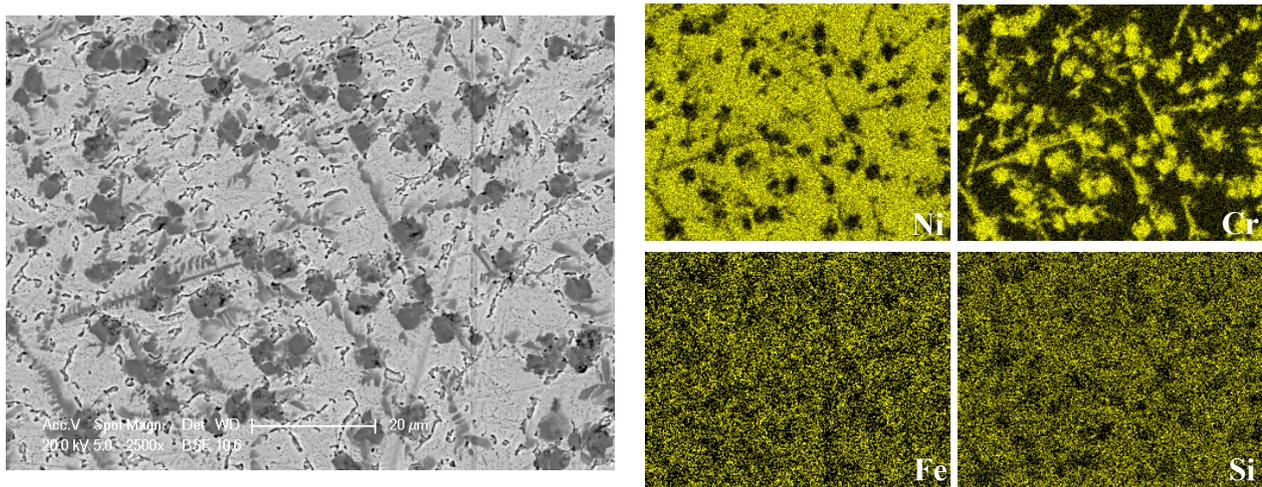


Figure iv-13 - Microstructure du dépôt de NiCrBSi (grade 1560-00) obtenu par rechargement laser et cartographie chimique des éléments présents dans le dépôt réalisée sur une surface polie.

Parallèlement à la nature de la microstructure dendritique, seule la répartition des précipités de chrome différencie clairement les deux alliages de NiCrBSi. Cette dernière est liée à la composition chimique initiale des poudres déposées. Le rechargement laser permet donc la réalisation de dépôts sans défaut, contrairement à la projection thermique. Ce constat est encourageant en vue de l'application du traitement de refusion laser, dans l'optique d'améliorer certaines propriétés des revêtements projetés. Une phase de recherche de paramètres s'avère donc nécessaire.

4.3.2. Effet des paramètres opératoires d'irradiation laser sur la refusion laser *a posteriori* des revêtements

L'objectif de ces essais est de fixer les paramètres pertinents qui seront adoptés pour la refusion laser *in situ*. Ces essais sont réalisés sur les dépôts bruts de NiCrBSi (grade 1140-00 et 1160-00) réalisés par projection APS. Correspondant à différentes configurations de paramètres laser, les microstructures des dépôts refondus par laser *a posteriori* ont été observées au microscope optique et classées d'après les états suivants :

- (E1) : pas de zone refondue apparente (la zone traitée présente le même aspect que le revêtement brut de projection)
- (E2) : pas de zone refondue apparente, mais la zone traitée présente un aspect (couleur) différent par rapport au dépôt brut de projection
- (E3) : zones refondues localisées
- (E4) : zones refondues continues, sans fissure, sans porosité (état optimal)
- (E5) : zones refondues continues, avec présence de fissures

La figure iv-14 synthétise l'effet des paramètres d'irradiation laser sur ces états en prenant en compte la densité d'énergie laser et la vitesse de déplacement du faisceau. L'état refondu dépend évidemment de l'énergie apportée par le faisceau laser et semble requérir une densité d'énergie laser minimale de 1250 W/mm².

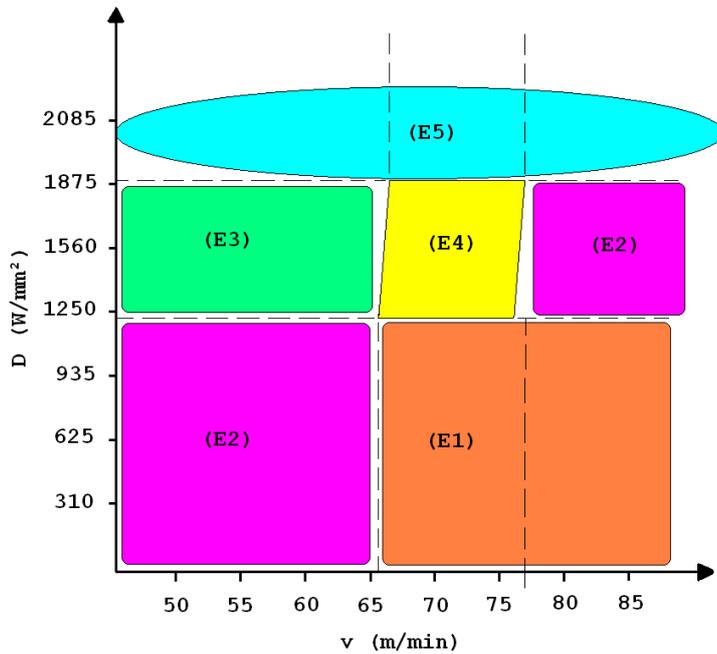


Figure iv-14 - Optimisation des paramètres opératoires en vue d'une transition refusion laser *a posteriori* - refusion laser *in situ*. Les paramètres optimaux pour le passage à la refusion *in situ* sont ceux correspondant à l'état (E4), lorsque les revêtements sont refondus de manière continue, sans fissure et sans porosité.

Ainsi, une première fenêtre paramétrique pour le passage à la refusion *in situ* semble correspondre à l'état (E4), lorsque les revêtements sont refondus de manière continue, sans fissure et sans porosité. Une recherche plus approfondie de ces paramètres s'avère néanmoins nécessaire.

4.3.2.1. Influence de la puissance de refusion et du taux de recouvrement

Refondre un matériau dans un processus simultané nécessite de maintenir la vitesse optimale du procédé d'élaboration initial. L'interaction laser - matière doit être néanmoins suffisante pour permettre le traitement du matériau adopté. Ainsi, la vitesse utilisée en projection plasma étant élevée ($60 < v \text{ (m/min)} < 75$), une puissance laser relativement importante s'impose pour espérer refondre le dépôt. Pour augmenter (ou diminuer) l'irradiance laser, il est possible de jouer sur la taille de la tache du faisceau laser. Pour une vitesse de 75 m/min et avec une focale de $8 \times 2 \text{ mm}^2$, le revêtement n'est pas entièrement refondu lorsque la puissance se situe entre 2 et 3 kW (ce qui correspond à une irradiance comprise entre 125 et 187,5 W/mm²) (Figure iv-15a). De même avec une focale de $4 \times 2 \text{ mm}^2$, le dépôt n'est pas du tout fondu (Figure iv-15b) pour $P = 2 ; 2,5$ et 3 kW ($I = 250 ; 312,5$ et 375 W/mm²). Les signes I, II ou III visibles sur bords des pions permettent de localiser les lignes sur lesquelles le laser est passé sans pour autant refondre le matériau.

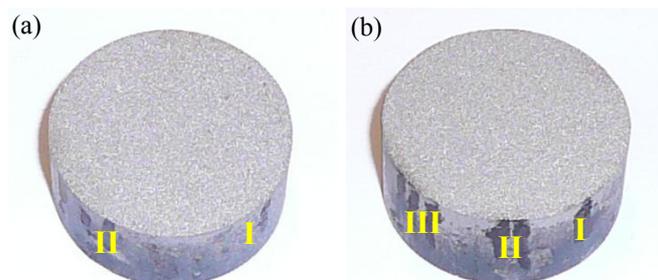


Figure iv-15 - Dépôts plasma de NiCrBSi (grade 40) soumis à l'irradiance d'un faisceau laser à $v = 75 \text{ m/min}$. L'irradiance est comprise entre 125 et 187,5 W/mm² (a) et 250 et 375 (b).

Enfin, avec une focale de $0,8 \times 2 \text{ mm}^2$, il est possible d'atteindre une densité d'énergie laser de 1875 W/mm^2 ($P = 3\text{kW}$) et la refusion du dépôt apparaît de manière plus évidente pour les dépôts « minces » comme pour les dépôts « épais » (Figure iv-16).

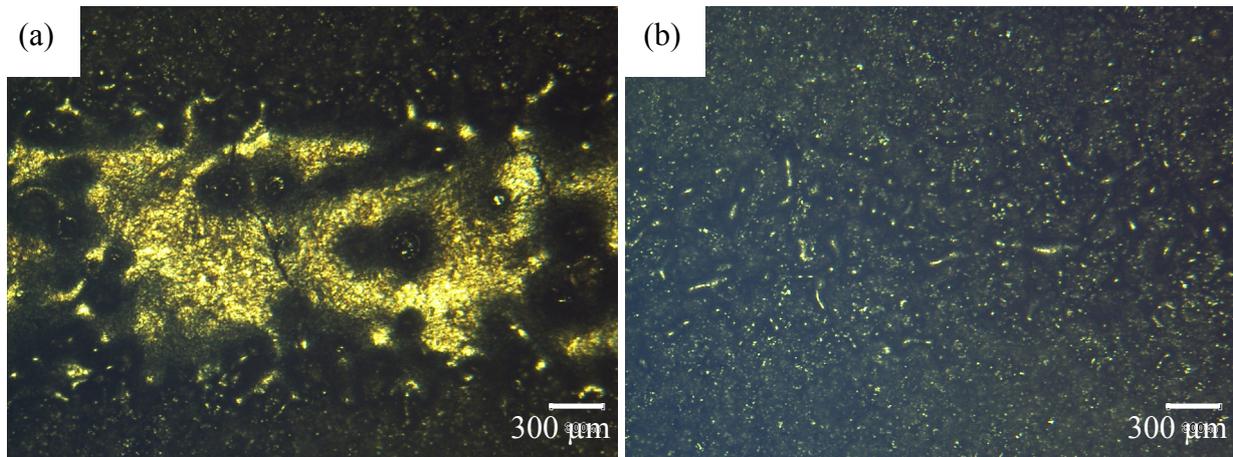


Figure iv-16 - Dépôts de NiCrBSi (grade 40) refondus avec une focale de $0,8 \times 2 \text{ mm}^2$, à $P = 3 \text{ kW}$ (a) et à $1,5 \text{ kW}$ (b) (Microscopie optique).

Comme le montre la figure iv-16 pour le grade 40, la valeur limite de $1,5 \text{ kW}$ pour la puissance, soit une irradiance de $937,5 \text{ W/mm}^2$, permet d'atteindre un début de refusion. Ce constat a été observé pour les deux grades de poudres. Par ailleurs, pour $P = 3 \text{ kW}$, des fissures apparaissent sur le cordon refondu. Une puissance trop importante appliquée sur une surface complète de dépôts peut donc avoir des conséquences dommageables sur les échantillons. Pour des recouvrements élevés couplés à des puissances élevées, le dépôt parvient même à se dissocier du substrat (Figure iv-17).

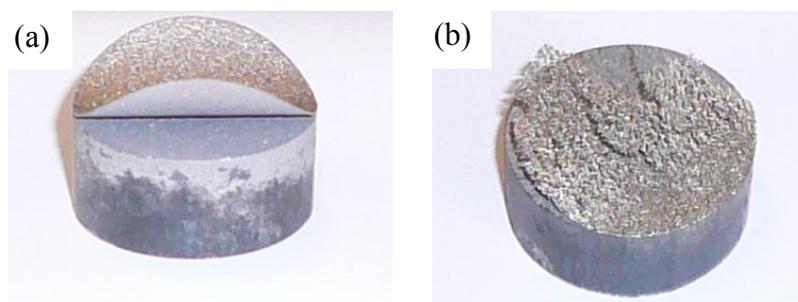


Figure iv-17 - Dépôts plasma de NiCrBSi (grade 1140-00) « épais » (a) et « mince » (b) refondus *a posteriori* à une puissance de 3 kW avec un recouvrement de 80% .

La figure iv-18 présente un dépôt « mince » refondu, d'épaisseur voisine de $40 \mu\text{m}$. La présence d'une structure dendritique confirme la refusion du dépôt (Figure iv-18b), cependant le choc thermique induit par le laser y engendre des fissures (Figure iv-18a). Pour une puissance de 2 kW , l'épaisseur de la zone refondue est faible ($e \sim 30 \mu\text{m}$), laissant une zone au niveau de l'interface non fondue avec présence d'empilement de lamelles (Figure iv-18a). D'autre part, l'ancrage mécanique est conservé, montrant que le substrat ne subit aucune modification : la différence de température de fusion du dépôt ($T_f = 1050^\circ\text{C}$) et du substrat ($T_f \sim 1500^\circ\text{C}$) explique ce phénomène. Néanmoins, en diminuant la puissance de la diode, et avec un recouvrement élevé de 80% , la délamination du dépôt reste limitée. Par ailleurs, il a été constaté que pour refondre les dépôts, en limitant au maximum la présence de fissures, il est nécessaire de réduire le recouvrement à 50% (Figure iv-18c et figure iv-19). Le fait que le laser passe une deuxième fois sur une zone traitée, déjà fragilisée, est vraisemblablement responsable de ce phénomène.

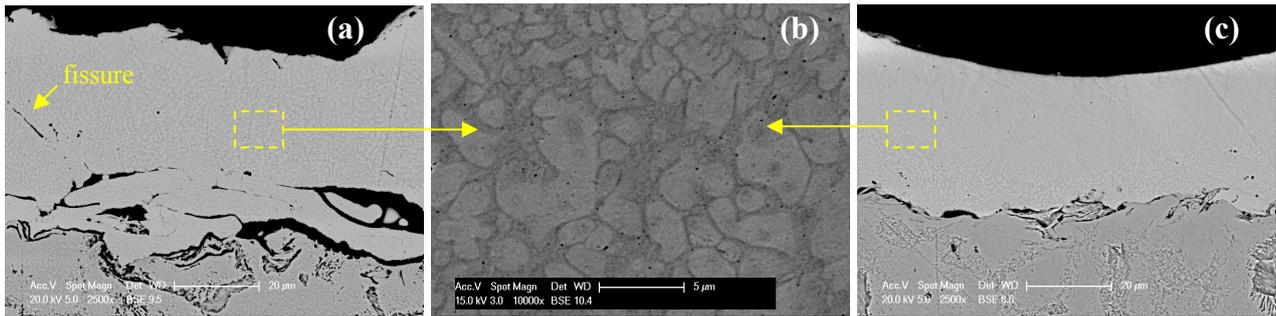


Figure iv-18 - Dépôts plasma de NiCrBSi « minces » (grade 1140-00) refondus *a posteriori* à P = 2 kW avec un recouvrement de 80% (a) et P = 3 kW avec un recouvrement de 50% (c) et illustration de la structure dendritique observée dans les deux cas (b).

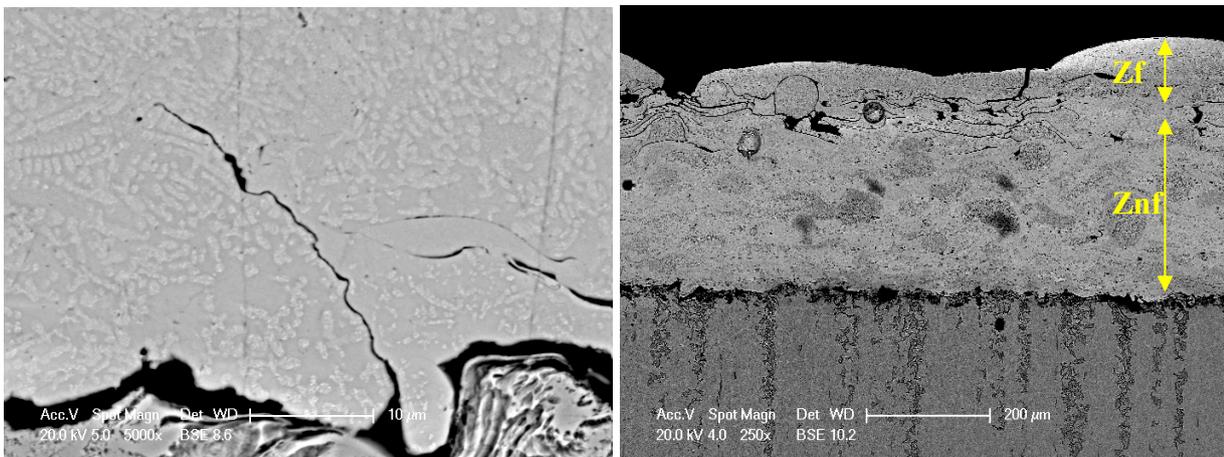


Figure iv-19 - Fissure sur un dépôt « mince » de NiCrBSi (grade 1140-00) réalisé avec un recouvrement de 80% (P = 3kW) (à gauche) et dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) refondu *a posteriori* avec un recouvrement de 80% (P = 3kW) (à droite).

Des profils de concentration ont été réalisés sur des coupes métallographiques (Figure iv-20). Le faisceau d'électrons est déplacé suivant une ligne, pour réaliser une analyse quantitative point par point de la composition chimique de l'échantillon. L'intérêt de cette analyse dans ce cas, est de comparer l'évolution de la teneur en oxygène dans les dépôts. Il a déjà été mis en évidence que les dépôts bruts de projection sont oxydés alors que les dépôts réalisés par rechargement laser sont denses et contiennent un taux d'oxygène limité. Ainsi, il est constaté grâce à la figure iv-20 (au début de l'analyse), que le taux d'oxygène est plus faible, sur une distance de 50 μm . C'est-à-dire que la zone fondue contient moins d'oxygène que le reste du dépôt non fondu. Ce résultat est intéressant, car il signifie que la refusion laser permet d'étanchéifier le dépôt en limitant son oxydation.

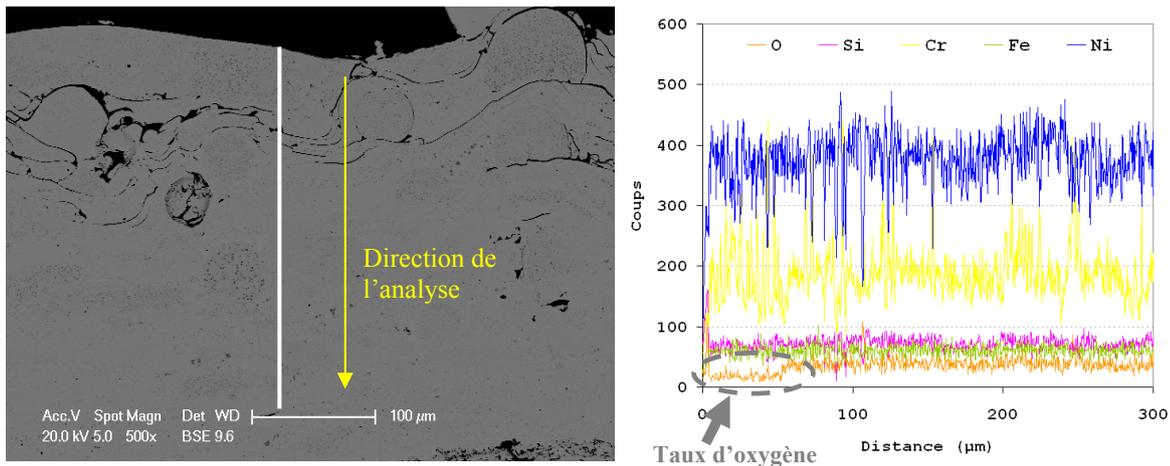


Figure iv-20 - Profil de concentration réalisé sur un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) élaboré par projection plasma et refondu sous irradiance laser *a posteriori*.

Enfin, l'épaisseur fondue lors du traitement laser dépend fortement de la densité d'énergie laser appliquée. Comme le montre la figure iv-21, malgré les températures de fusion légèrement différentes pour les deux alliages de nickel, les épaisseurs fondues sont similaires. Ainsi, en dessous de 1200 W/mm^2 , il sera impossible d'espérer refondre correctement les dépôts dans un système de refusion *in situ*, car les épaisseurs fondues sont trop éloignées des épaisseurs déposées en projection APS en une passe de traitement ($e \sim 40 \text{ µm}$). En revanche, dans tous les cas de figure, particulièrement entre 1200 et 1400 W/mm^2 , dans la configuration *in situ*, les épaisseurs pourront être légèrement supérieures à cette valeur, car le préchauffage apporté par le plasma peut permettre d'atteindre rapidement des températures élevées de traitement, en réduisant le gradient thermique.

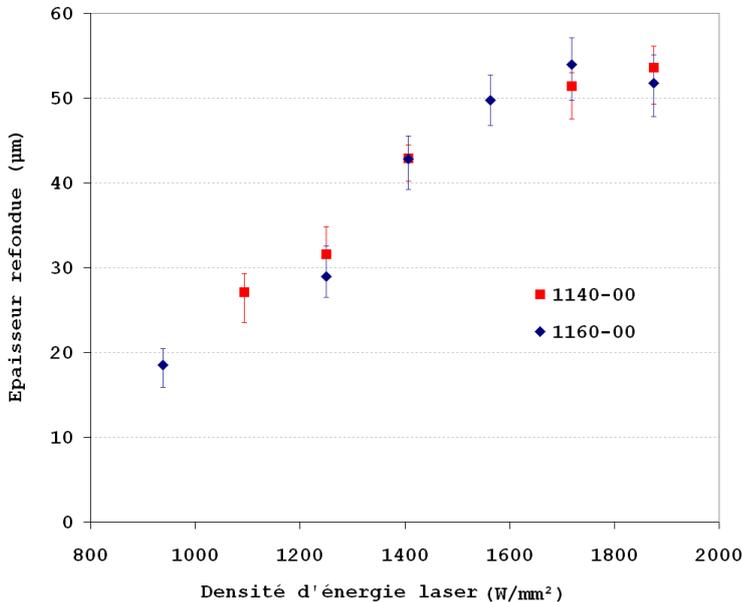


Figure iv-21 - Influence de la densité d'énergie laser sur l'épaisseur fondue pour les alliages NiCrBSi (grades 1140-00 et 1160-00) déterminée par refusion laser *a posteriori*.

La maîtrise de la puissance de refusion et du taux de recouvrement est un point important pour obtenir des dépôts de qualité. Cependant, d'autres paramètres peuvent avoir une influence, comme la vitesse de refusion notamment.

4.3.2.2. Influence de la vitesse de refusion

L'état de surface des dépôts a été analysé par profilométrie confocale. La surface des dépôts refondus est lissée par rapport aux dépôts bruts de projection. Les paramètres moyens de l'état de surface mesurés (Tableau iv-4) montrent une forte réduction de la rugosité moyenne du dépôt après traitement laser. Les mouvements de convection dans la zone refondue favorisent en effet une meilleure homogénéité de la surface pour minimiser l'énergie de surface du liquide. Ce lissage est particulièrement intéressant en ce qui concerne la diminution des transferts de chaleur par convection à la surface du dépôt, car plus la surface est lisse et plus les transferts de chaleur par convection thermique sont faibles [IV-8].

Tableau iv-4 - Paramètres moyens de l'état de surface des différents échantillons

	Echantillon brut de projection	Echantillon refondu <i>a posteriori</i>
Ra (μm)	12,65 \pm 1,69	4,32 \pm 0,23
Rq (μm)	13,48 \pm 2,06	5,34 \pm 0,14

Pour essayer de lisser la surface et limiter ainsi au maximum les phases de *post* traitement après la refusion *in situ*, il a été envisagé de réduire la vitesse de refusion lors de la dernière passe. Lors de la réalisation de celle-ci, le débit de poudre est arrêté, le plasma est coupé et la vitesse de traitement est de 30 m/min, au lieu de 75 m/min. Cette dernière étape peut permettre d'étanchéfier le dépôt et lui garantir ainsi une meilleure tenue à la corrosion. La figure iv-22 présente l'état de surface de dépôts refondu *a posteriori* en fonction de la vitesse de traitement, de la puissance du faisceau laser et du taux de recouvrement. A nouveau, l'influence du taux de recouvrement est observée, à savoir que pour un taux de recouvrement trop faible, peu de matière se dépose, ce qui se remarque par la présence de zones creuses (Figure iv-22a). La puissance appliquée conduit au même état de surface (Figure iv-22b et figure iv-22c). En revanche, pour une puissance plus importante, des fissures peuvent être observées, compte tenu du gradient thermique élevé dans la configuration *a posteriori* (Figure iv-22b). La vitesse de traitement réduit donc le taux de déposition et il apparaît également que l'état de surface semble plus lisse pour une vitesse plus faible (Tableau iv-5). En revanche, en raison d'une interaction laser - matière plus courte, aucune fissure n'est observée pour $v = 75$ m/min, malgré la puissance du laser élevée.

Tableau iv-5 - Rendement de déposition selon les différentes configurations adoptées pour réaliser la dernière passe de lissage de l'état de surface par refusion.

	P (kW)	v (m/min)	Recouvrement (%)	η (g/min)	Ra (μm)
(a)	3	30	10	55	5,58 \pm 0,19
(b)	3	30	50	55	3,76 \pm 0,13
(c)	2	30	50	55	4,11 \pm 0,26
(d)	3	75	50	43	4,32 \pm 0,23

Lorsque la vitesse est réduite, le taux de déposition est donc plus élevé (Figure iv-22 et tableau iv-5). L'état de surface des dépôts peut également être étudié par profilométrie confocale (Figure iv-23).

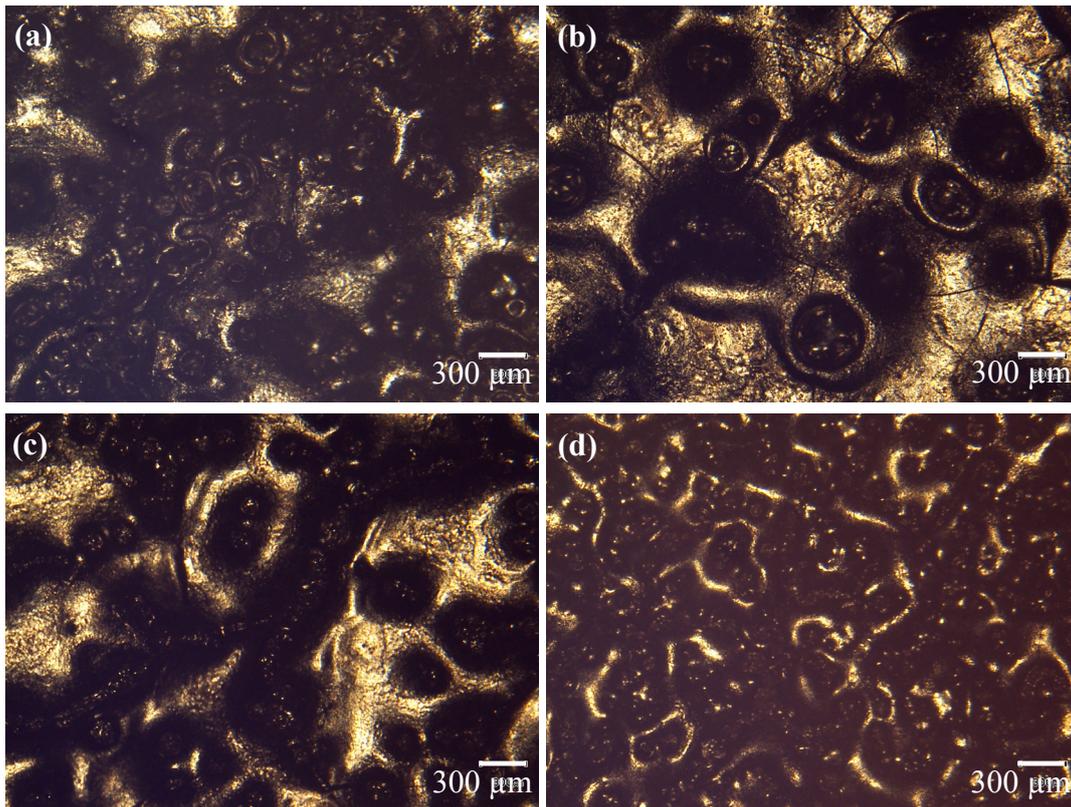


Figure iv-22 - Surfaces de dépôt de NiCrBSi (grade 60) refondu *a posteriori* réalisé :
 - à une vitesse de 30 m/min avec un recouvrement R de 10% et P = 3kW (a), R de 50% et P = 3kW (b), R de 50% et P = 2kW (c).
 - à une vitesse de 75m/min avec un recouvrement de 50% et P = 3kW (d).

Pour une vitesse réduite, on peut remarquer une élévation de la hauteur maximale des saillies des profils (Figure iv-23 a, b et c), ce qui peut correspondre à l'augmentation des épaisseurs déposées (Tableau iv-5). En effet, le temps d'interaction entre le laser et l'alliage NiCrBSi est plus long dans ce cas, par rapport aux refusions réalisées à 75 m/min. Quel que soit le recouvrement et la puissance, la vitesse de 30 m/min, donne le plus de rainures et octroie de nombreuses cavités en surface du dépôt refondu.

Pour R = 50%, P = 3 kW et v = 30 m/min (Figure iv-23b), ces cavités sont moins profondes, en raison d'un recouvrement adéquat et surtout d'une puissance suffisante, qui semble permettre un étalement plus optimal du dépôt. Il est possible de remarquer un état de surface plus homogène pour le dépôt réalisé avec R = 50%, P = 3kW et v = 75 m/min (Figure iv-23d), mais la rugosité de cette surface est plus importante (par rapport à v = 30 m/min). En fait, moins de matière se dépose et les creux sont alors moins prononcés dans ce cas.

Les observations ont donc montré que l'état de surface est le plus lisse pour P = 3kW, R = 50% et v = 30 m/min. En outre, l'analyse de la topographie de la surface d'un dépôt de NiCrBSi refondu *a posteriori* à une vitesse de 30 m/min permet d'observer la présence de fissures (Figure iv-24). Il apparaît plus clairement ici que la réduction de puissance diminue le nombre de fissures (Figure iv-24, à droite). Ainsi, s'il semble que les paramètres les plus adéquats pour une refusion continue de dépôts de NiCrBSi soient v = 75 m/min, P = 3kW et R = 50% ; l'application d'une vitesse de 30 m/min en fin de traitement, pour lisser l'état de surface et étanchéifier le dépôt, peut être bénéfique. Une vitesse élevée raccourcit l'interaction laser - matière et limite l'aspect texturé de la surface par la présence de cavités. Avec une vitesse plus faible, le rendement de déposition est

plus élevé, tout comme la température du dépôt en fin de traitement, ce qui diminue le phénomène de fissuration grâce à un abaissement du gradient thermique.

Dans le cas d'une refusion continue (refusion *in situ*), la présence des fissures pourra être limitée, grâce à l'élévation de température à la surface de l'échantillon due au plasma, qui réduit encore plus le gradient thermique.

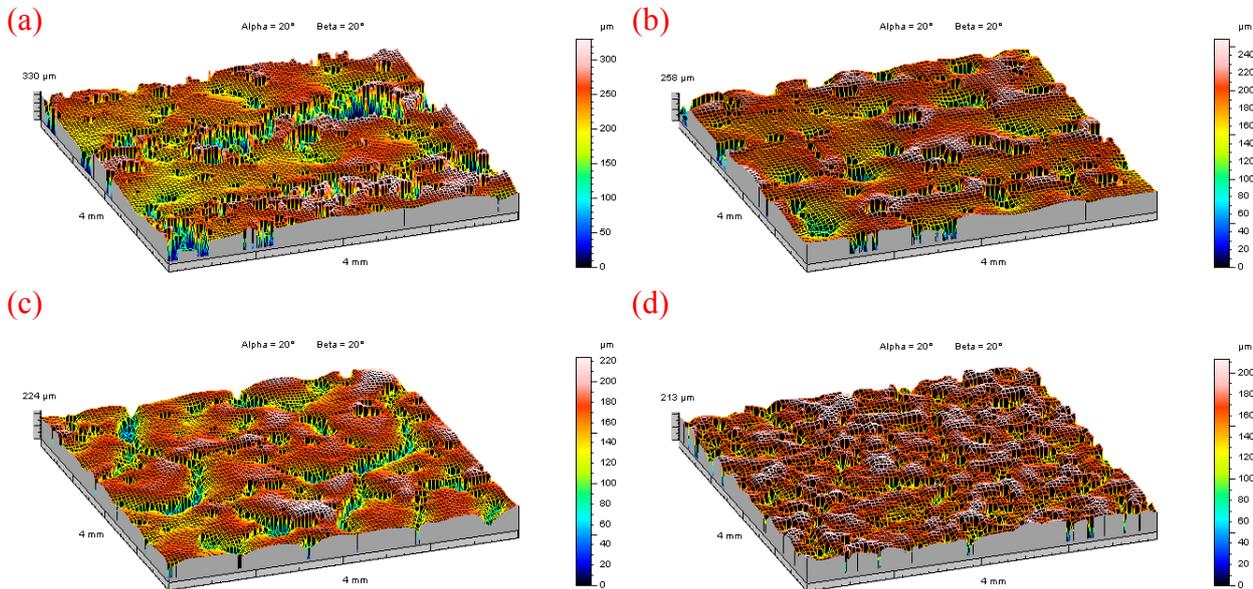


Figure iv-23 - Topographie observée par profilométrie 3D de la surface d'un dépôt de NiCrBSi (grade1160-00) refondu *a posteriori* : à une vitesse de 30 m/min réalisé avec un recouvrement R de 10% et P = 3kW (a), R de 50% et P = 3kW (b), R de 50% et P = 2kW (c) et à une vitesse de 75 m/min avec R de 50% et P = 3kW (d).

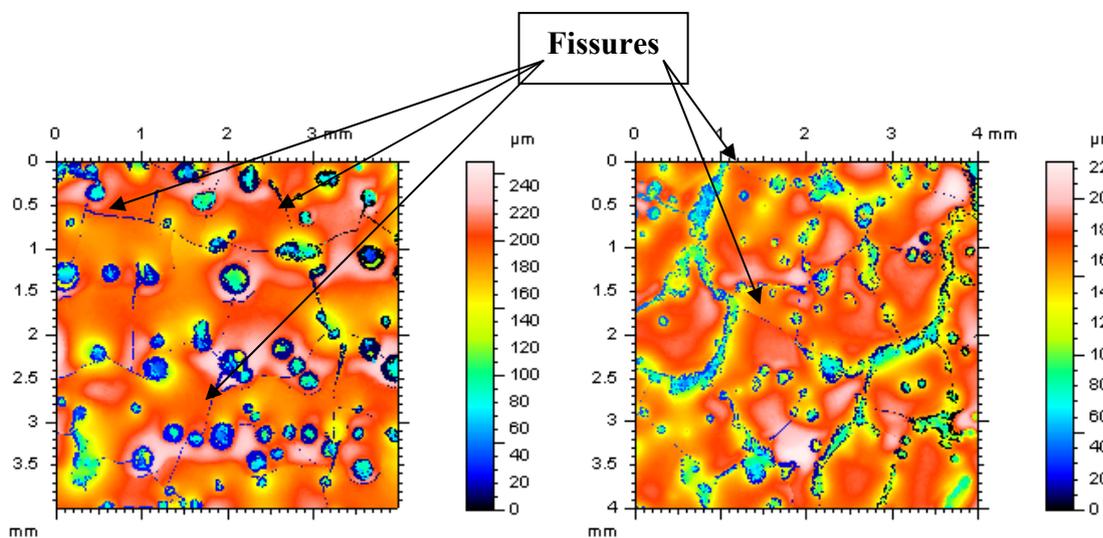


Figure iv-24 - Topographie de la surface d'un dépôt de NiCrBSi (grade 60) refondu *a posteriori* à une vitesse de 30 m/min réalisé à P = 3kW (à gauche) et P = 2kW (à droite) avec un recouvrement de 50%.

4.3.2.3. Conclusion intermédiaire

Lors des essais de refusion *a posteriori* les dépôts formés avec les deux grades de poudres de NiCrBSi ont pu être fondus correctement en utilisant une puissance laser de 3kW et un recouvrement de 50% qui semblent adaptables à une configuration *in situ*. Par ailleurs, l'optique

irradiant une surface de $(4 \times 2) \text{ mm}^2$ présente l'avantage de refondre une plus large bande, mais la puissance maximale du laser utilisé dans cette étude ne permet pas de refondre correctement les échantillons. Le choix de l'optique permettant d'irradier une surface de $(0,8 \times 2) \text{ mm}^2$ est donc validé, en raison de la grande densité d'énergie laser nécessaire à la refusion *in situ*. En effet, dans la configuration hybride, la très grande vitesse de réalisation des dépôts impose une puissance importante pour espérer refondre les couches. Des fissures ont été observées lors des essais, mais elles seront vraisemblablement limitées dans le cas d'une refusion laser simultanée en raison du préchauffage des échantillons, imposé par le plasma. Une inconnue subsiste néanmoins au sujet de l'influence de la température du substrat dans le cas de la refusion *in situ* car les cinétiques de refroidissement seront à nouveau extrêmement rapides, ce qui nécessitera une analyse fine des microstructures.

4.4. Dépôts réalisés par projection plasma et refondus *in situ*

La refusion laser *in situ* peut être une solution pour corriger certains défauts de revêtements réalisés par projection plasma. Il semble alors important pour l'analyse structurale des dépôts, de tenir compte de l'influence de certains paramètres opératoires.

4.4.1. Influence du pas de balayage

Différentes configurations ont été adoptées pour la réalisation des dépôts. Des pas de balayage de 6 ; 4 et 3,5 mm ont été choisis (Figure iv-25). Le pas de balayage correspond à un incrément du porte-échantillon (en z) lors de la réalisation des dépôts passe par passe. Les dépôts ont été refondus sur tout leur volume, avec un spot laser (2 mm, positionné verticalement²) et un diamètre de la tache de poudre ($\varnothing \sim 10 \text{ mm}$) fixes. La distance entre le spot et la tache est la plus faible possible (22 mm), ce qui correspond à un temps de 0,015s.

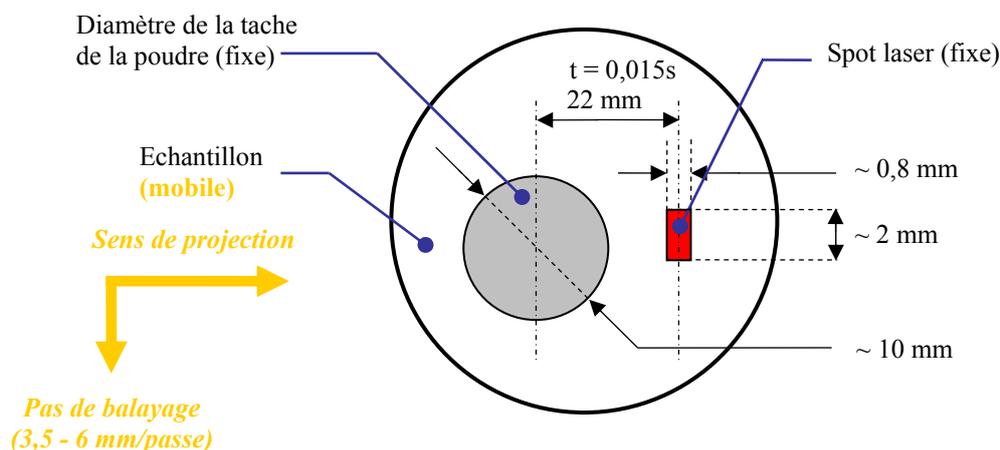


Figure iv-25 - Couplage géométrique entre la tache de poudre et le spot laser sur une surface traitée.

Dans le cas d'un pas de projection de 6 mm, qui correspond au pas de balayage standard en projection plasma brute, deux comportements ont été observés en fonction de la densité d'énergie laser appliquée. Avec une forte densité d'énergie laser (Figure iv-26a) la zone dans le « creux », c'est-à-dire la zone où le spot laser ne se superpose pas à la tache de la poudre, est fondue malgré la

² Le spot laser est de forme rectangulaire : ces 2 mm correspondent à la hauteur du rectangle.

taille du spot laser de 2 mm. Cependant, une décohésion du dépôt est observée à l'interface, ainsi qu'une large fissure traversante, probablement due à un choc thermique. En réduisant la densité d'énergie laser à 1250 W/mm^2 (Figure iv-26b), cette « même » zone n'est pas fondue, ce qui correspond au fait que les mouvements de convection sont limités par manque d'énergie et la matière fondue ne vient pas s'étaler comme dans le cas précédent. Encore une fois, l'apport d'énergie semble un paramètre essentiel à la réalisation de dépôts cohésifs. D'autre part, dans ce cas, une forte décohésion est observée entre les zones fondues et la zone non fondue, ce qui limite le potentiel d'application des dépôts dans une configuration propre à la projection plasma (avec le même pas de balayage de 6 mm).

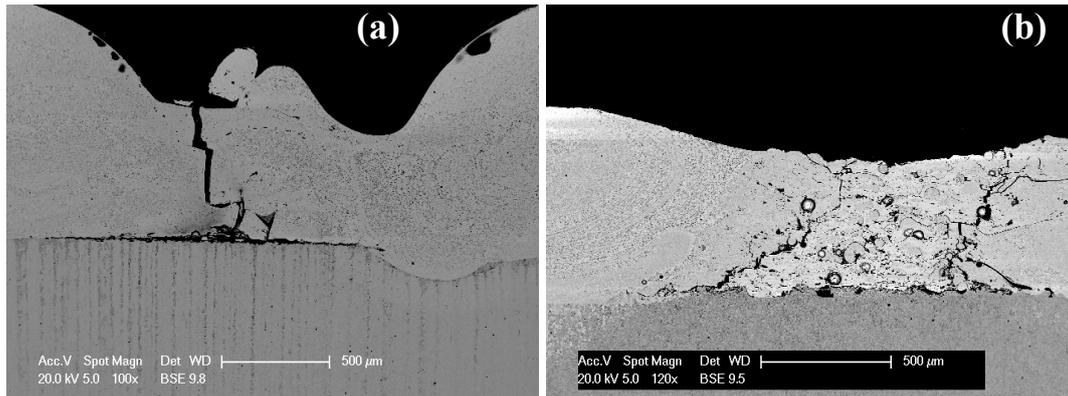


Figure iv-26 - Zone non traitée par le laser lors de la refusion *in situ* d'un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) réalisé avec un pas de projection de 6 mm, à des densités d'énergie laser de 1875 W/mm^2 (a) et 1250 W/mm^2 (b).

Dans le cas d'un pas de projection de 4 mm, la présence de fissures, développées par des phénomènes de contraintes, a également été observée (Figure iv-27). En outre, le dépôt présente à nouveau un aspect ondulé. Avec un pas de 4 mm, beaucoup plus de matière est apportée en surface, et toute la matière n'interagit pas avec le laser. Ainsi, les mouvements de convection résultant de l'action de la gravité, de la viscosité et de la tension superficielle qui mélangent le bain, n'assurent pas complètement l'homogénéité du dépôt. Les « creux » correspondent à des zones n'ayant pas été soumises au laser. Les fissures apparaissent aux frontières entre zones traitées et non traitées par le laser, lieux à la cinétique de refroidissement brutale entre deux régions qui sont à des températures différentes. Cependant, avec un pas de 4 mm, tout le dépôt est fondu, grâce à la dilution parfaite de la matière, liée aux fortes températures obtenues.

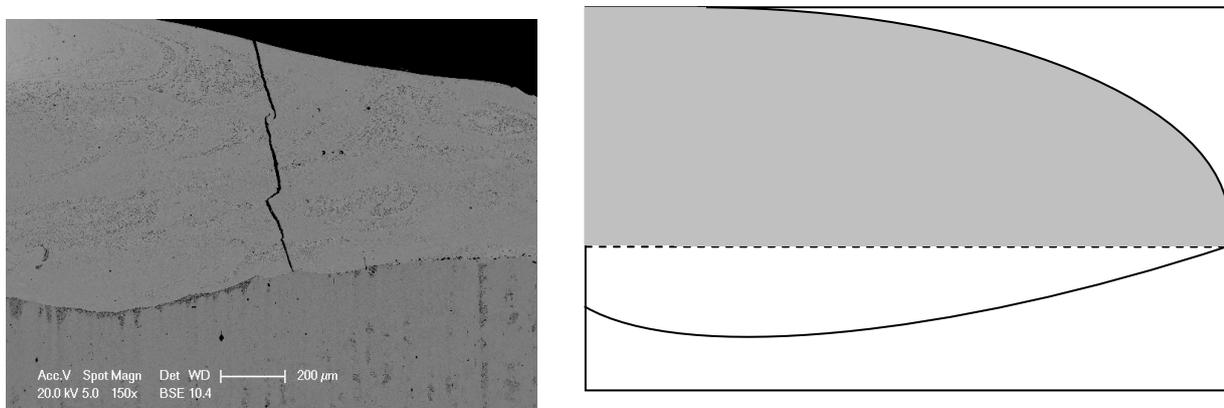


Figure iv-27 - Fissure sur un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) réalisé avec un pas de projection de 4 mm ; et représentation schématique de la section transversale du dépôt.

Avec un pas de 3,5 mm, les dépôts sont refondus sans fissurations du fait du gradient thermique limité durant l'essai. La température à la surface des dépôts a été mesurée à l'aide d'une caméra thermique. Les valeurs de température représentent des moyennes prises sur différentes zones spécifiées correspondant à l'impact de la torche et au spot laser. Au niveau du spot laser, la température est de 1207°C et le préchauffage provenant de la torche plasma est de l'ordre de 458°C. C'est-à-dire que sur le grade dur de la poudre NiCrBSi (1160-00) qui a déjà présenté des fissures dans une configuration *a posteriori* sans préchauffage, la forte température en surface offerte par la combinaison rapprochée de la torche au laser empêche toute formation de fissure.

Ces résultats semblent indiquer qu'il n'est pas possible de réaliser les dépôts par refusion laser *in situ* avec le même pas de balayage qu'en projection plasma seule. Au contraire, un pas beaucoup plus faible doit être recherché. Suivant les paramètres adoptés, l'état de surface des dépôts refondus diffère (Figure iv-28). Très clairement, en réduisant le pas de balayage, le dépôt est beaucoup plus régulier. Certaines zones creuses sont encore observées avec un pas de 3,5 mm (attention à l'échelle qui n'est pas la même) mais elles semblent davantage apparentées à des défauts d'homogénéisation du bain liquide, par rapport aux deux autres cas (pas de 4 et 6 mm). De plus, avec le pas de 3,5 mm, les bandes (les zones allongées dans les cas (b) et (c)) ne présentent plus la largeur de 2 mm due au spot laser, ce qui confirme l'homogénéisation du bain.

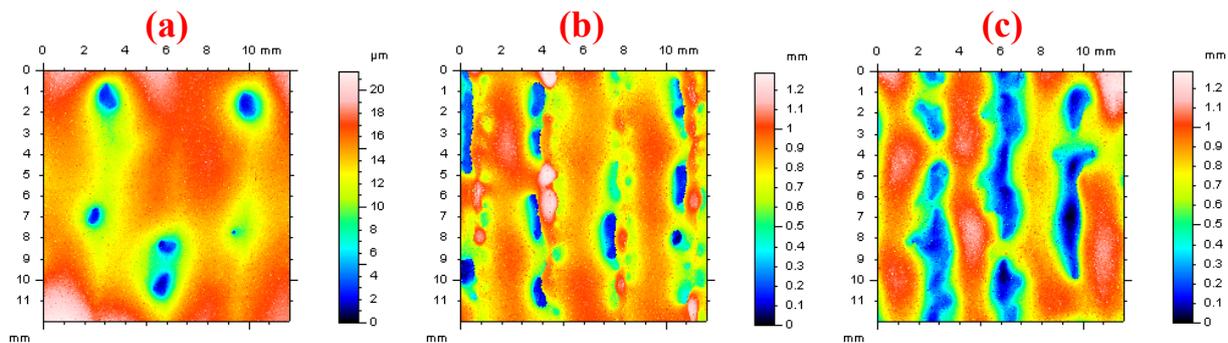


Figure iv-28 - Etat de surface de différents échantillons refondus avec un pas de balayage de 3,5 (a), 4 (b) et 6 mm (c), avec le même nombre de passes.

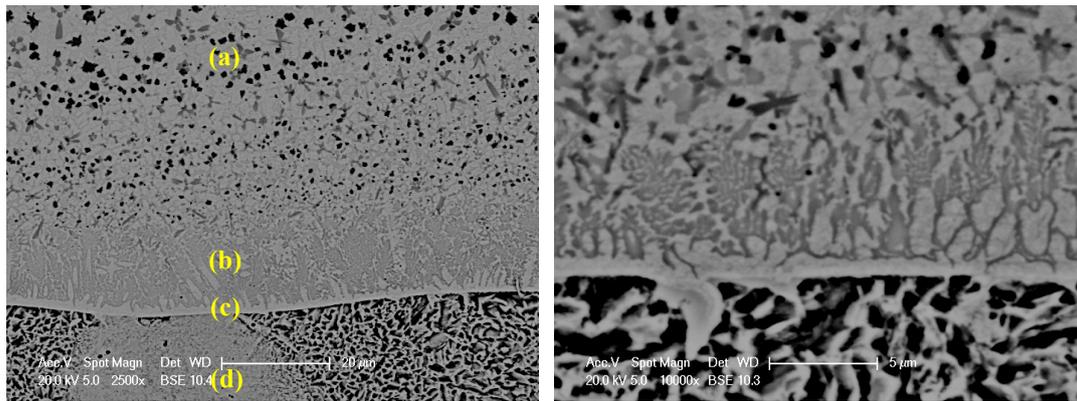
Un pas de balayage réduit est donc une condition nécessaire pour obtenir des dépôts homogènes. Bien qu'il y ait une différence de 1,5 mm entre le pas de projection et la taille du spot laser, cette dernière semble être compensée par la mouillabilité du bain liquide formé durant la refusion. En effet, la poudre est injectée dans le plasma, c'est-à-dire qu'elle est déjà dans un état semi liquide avant d'être refondue, ce qui va réduire la viscosité du dépôt traité [IV-9]. L'état de surface du substrat peut également avoir une importance considérable pour faciliter l'adhésion des particules.

4.4.2. Influence de l'état de surface du substrat avant refusion

Dans tous les cas de figures étudiés, concernant la liaison du dépôt au substrat, le traitement de refusion *in situ* conduit à une transition de l'« ancrage mécanique » vers la « liaison métallurgique ». Dans le cas de la refusion laser *in situ*, il semble donc que l'influence du laser soit prépondérante par rapport à l'impact des gouttelettes semi liquides issues de la torche plasma pour former ce type de liaison.

Dès la première passe de traitement, une couche d'une cinquantaine de microns est déposée. La dilution est faible ($\sim 20 \mu\text{m}$) (Figure iv-29) avec une partie du substrat fondu entrant dans la

composition du bain de fusion. Même la zone (a) éloignée de l'interface présente un taux en fer non négligeable.



Elément (% massique)	Zone a	Zone b	Zone c	Zone d
C	-	-	0,34	2,84
Si	4,24	2,27	1,01	-
Cr	15,66	8,64	2,95	-
Fe	5,01	32,18	84,28	97,16
Ni	75,09	56,91	11,42	-

Figure iv-29 - Interface et analyse chimique d'un dépôt de NiCrBSi (grade 1160-00) réalisé par refusion laser *in situ*.

Pour confirmer cet aspect, deux états de surface différents des substrats ont été testés pour refondre simultanément les dépôts. Certains substrats ont été préparés « classiquement » par dégraissage (acétone + alcool) et sablage manuel avec de l'alumine de type corindon. Cette préparation permet d'assurer l'adhérence des premières particules projetées par un phénomène d'ancrage mécanique. Les autres substrats, seulement rectifiés, n'ont subi aucune préparation particulière, le traitement de refusion simultanée des dépôts pouvant permettre directement une adhésion de type métallurgique, par la formation d'un bain liquide. Traiter par rechargement laser une surface rectifiée n'empêche pas en effet d'obtenir une liaison métallurgique entre le dépôt et le substrat. L'acétone étant de plus en plus visé par la réglementation européenne environnementale, malgré son excellent pouvoir nettoyant, il peut être particulièrement avantageux d'essayer de ne plus l'utiliser [IV-10]. L'état de surface des deux configurations est présenté figure iv-30.

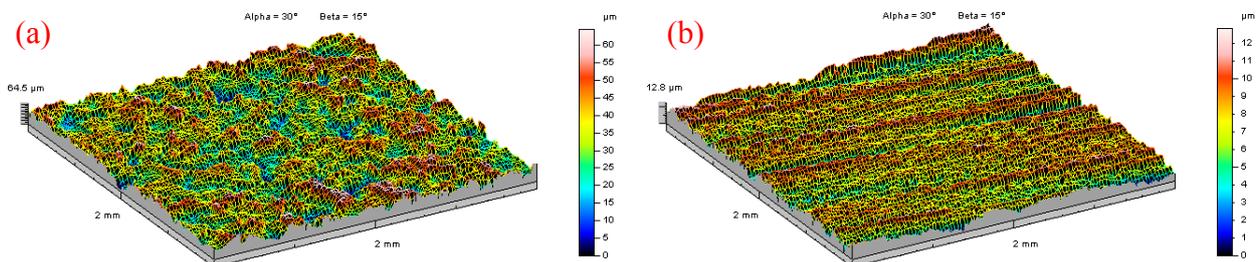


Figure iv-30 - Etats de surface d'une surface dégraissée et sablée (a), rectifiée (b) avant la réalisation de l'essai de refusion simultanée.

Par les traitements subis, la surface sablée ($R_a = 8,16 \pm 1,69 \mu\text{m}$) apparaît beaucoup plus rugueuse que la surface rectifiée ($R_a = 1,66 \pm 0,54 \mu\text{m}$). Par son caractère angulaire, cette rugosité permet alors l'adhérence des gouttelettes en surface avec une bonne mouillabilité (Figure iv-31). Inversement, sur la surface rectifiée, peu de particules adhèrent en projection seule. Bien que le traitement de refusion *in situ*, conduise à un lissage de l'état de surface par l'effet du laser ($R_a =$

$2,53 \pm 1,03$), les particules s'étalent sur le substrat avec une mouillabilité qui semble proche de celle observée sur une surface sablée (Figure iv-32). En effet, sur cette figure, les particules écrasées (les « splats ») présentent le même aspect que ce qui a été observé à la figure iv-31. En revanche, la répartition de ces splats sur la surface est beaucoup plus hétérogène après une projection de quelques particules. Globalement, peu de particules adhèrent en surface, bien qu'elles aient interagi avec le laser. En raison de la forte vitesse de traitement ($v = 75 \text{ m/min}$) et du montage expérimental, le temps séparant l'impact de la poudre sur le substrat et le traitement de refusion, est très faible ($t \sim 0,015\text{s}$). Ainsi, les particules projetées impactent sur une surface rectifiée, trop lisse et surtout peut être aussi sale, pour garantir leur accroche. Certaines d'entre elles parviennent à être traitées par le laser, et l'effet thermique induit dans l'échantillon (bon conducteur thermique) assure alors leur liaison au substrat. En effet, une fine couche du substrat est fondue lors de la première passe (observation d'une structure dendritique sur la figure iv-32, sur la région du fer, c'est-à-dire le substrat nu), ce qui va permettre l'adhérence des particules au fur et à mesure par immersion dans le bain liquide en formation. Puis les particules subissent un empilement successif pour construire le dépôt.

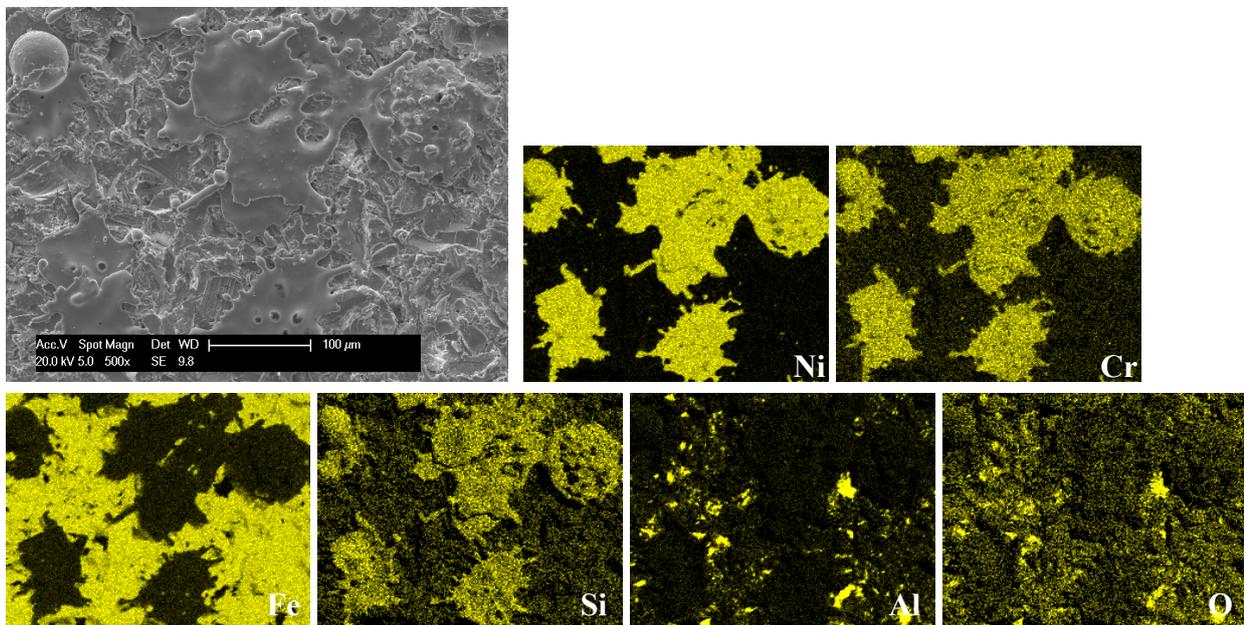


Figure iv-31 - Analyse chimique de la surface au préalable dégraissée et sablée de l'acier C38 après une projection de quelques particules de NiCrBSi (grade 1160-00) et cartographie chimique des éléments qui la composent.

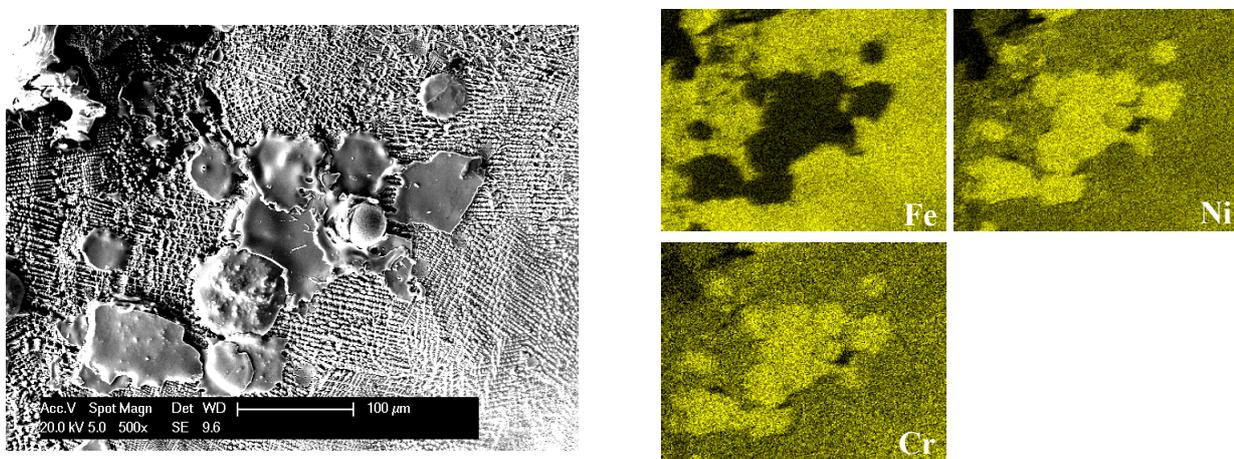


Figure iv-32 - Particules de NiCrBSi accrochées au substrat en acier rectifié traité par refusion *in situ* après une seule passe de traitement et cartographie chimique des éléments qui composent cet échantillon.

La figure iv-33 présente les interfaces de deux dépôts réalisés par refusion laser *in situ* continue, avec d'une part une surface dégraissée et sablée avec de l'alumine de type corindon et d'autre part une surface non dégraissée et non sablée. Peu de différences sont observées (hormis une différence de contraste). Dans les deux cas de figure une liaison de type métallurgique s'établit entre le dépôt et le substrat. Cependant, en réalisant des profils de concentration sur les coupes métallographiques des interfaces des deux dépôts (Figure iv-34), des différences sont observées. Le faisceau d'électrons est déplacé suivant une ligne pour réaliser une analyse quantitative point par point de la composition chimique de l'échantillon. Il apparaît que les mêmes éléments chimiques sont observés, mais en ce qui concerne le fer, élément majoritaire du substrat, l'intensité varie. En effet, pour une surface non traitée, il y a beaucoup plus de fer sur une épaisseur de 30 μm , à la périphérie de l'interface.

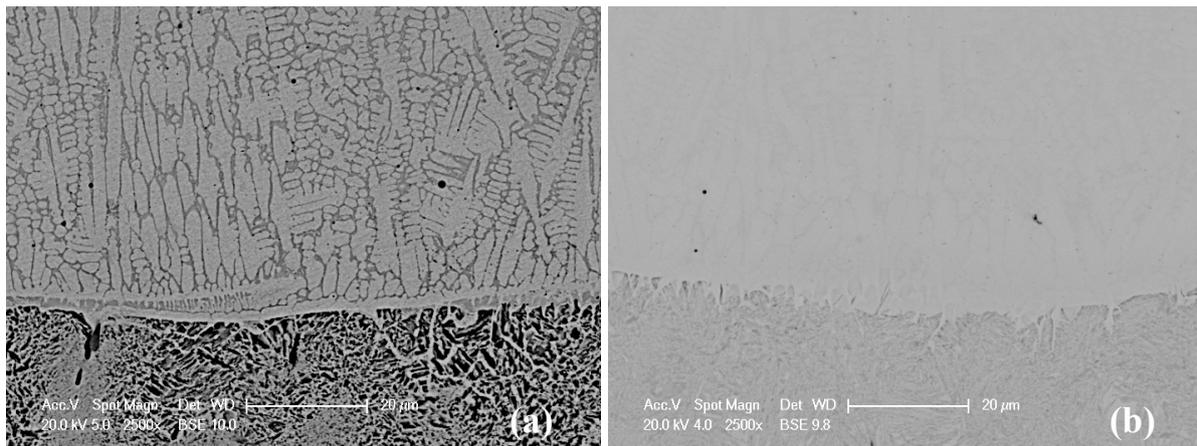


Figure iv-33 - Interface de deux échantillons (NiCrBSi, grade 1140-00) refondus sur une surface dégraissée et sablée avec de l'alumine de type corindon (a) et d'autre part une surface non dégraissée et non sablée (b).

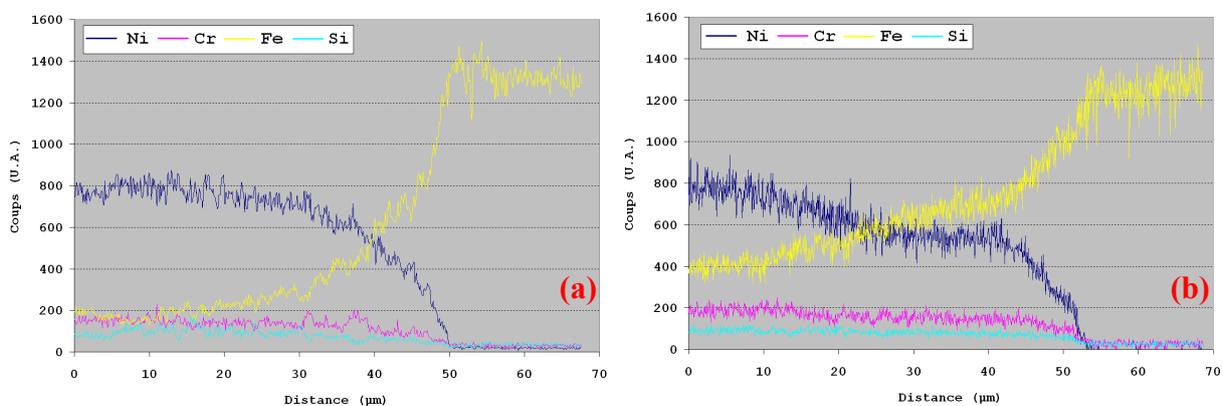


Figure iv-34 - Profil de concentration sur une coupe métallographique de l'interface d'un dépôt refondu sur une surface dégraissée et sablée (a) et une surface rectifiée, non dégraissée et non sablée (b).

Cette forte concentration massique de fer peut être due en partie à la rugosité moyenne de la surface : pour la surface sablée, $R_a = 8,16 \mu\text{m}$, alors que $R_a = 1,66 \mu\text{m}$ pour une surface rectifiée. Mais cette différence observée dans les profils de concentration est plus vraisemblablement liée à la composition chimique de la surface irradiée par le laser. En effet, la surface rectifiée est composée principalement de fer, alors que la surface sablée est composée d'une fine couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (épaisseur $\sim 5 \mu\text{m}$). Or, l'alumine et le fer n'absorbent pas le rayonnement laser de la même manière. A la différence des autres métaux, le fer et l'acier ont des coefficients d'absorption relativement élevés dans le spectre IR. C'est-à-dire que dans le cas d'une surface rectifiée, l'absorption sera relativement élevée, pouvant expliquer cette dilution du fer sur une trentaine de microns dans l'alliage NiCrBSi, d'autant plus que la température de fusion du fer est de

l'ordre de 1500°C, plus faible que celle de l'alumine ($T_f \sim 2040^\circ\text{C}$). Par ailleurs, l'alumine et le fer présentent des conductivités thermiques différentes (80,2 W.m⁻¹.K⁻¹ pour le fer contre 46,0 W.m⁻¹.K⁻¹ pour l'alumine), ce qui explique que l'alumine va se comporter comme une barrière de diffusion. Il a été démontré [IV-11] que les poudres d'oxydes métalliques sont de bons revêtements absorbants et en particulier que le sablage d'une surface est très influent

Pour confirmer cette explication, une analyse thermique à la surface des pions a donc été réalisée. Il faut dans ce cas tenir compte des émissivités différentes, fournies dans la littérature [IV-12] : pour l'alumine, $\varepsilon = 0,11 - 0,19$ et pour le fer, $\varepsilon = 0,14 - 0,38$. Pour une surface dégraissée et sablée, la température atteinte lors de la première passe de traitement au point d'impact du spot laser est de $T = 842,8^\circ\text{C}$ contre $T = 1104,9^\circ\text{C}$ pour une surface rectifiée. La température est donc beaucoup plus élevée sur la surface rectifiée, expliquant que le bain liquide ainsi formé contienne beaucoup plus de fer à l'interface. Suite à cette première passe, les températures observées sur les deux échantillons sont les mêmes, voisines de 1050°C. Finalement, le sablage n'intervient pas ici en favorisant l'ancrage mécanique entre le dépôt et le substrat, mais en créant la couche absorbante d'alumine.

L'adhérence de ces deux dépôts sera évaluée au chapitre 5. Seuls ces résultats pourront confirmer si la suppression du dégraissage et du sablage de la surface présente un intérêt. Car si l'intérêt environnemental est réel et que les observations microstructurales n'ont pas révélé de signes préjudiciables, l'adhérence physique du dépôt reste le facteur prioritaire du point de vue de la pertinence technique des dépôts réalisés.

4.4.3. Influence de la densité d'énergie laser

Des essais ont été menés à différentes densités d'énergie laser, comprises entre 1250 et 1875 W/mm². En dessous de la valeur de 1250 W/mm², la cohésion de l'interface « zone fondue » / « zone non fondue » est fortement altérée, et le dépôt n'est pas fondu dans sa globalité, avec une forte délamination cohésive (Figure iv-35). Une analyse menée avec une caméra thermique a permis d'estimer de plus une température égale à $T = 675^\circ\text{C}$ à la surface du substrat, au point d'impact du laser, fortement inférieure à la température de fusion de l'alliage. Ceci est en partie vérifié sur la figure iv-35 où la présence d'une zone non fondue est observée à l'interface. Par la suite, la température augmente faiblement lors du traitement, ce qui permet de refondre en partie le dépôt, mais comme l'épaisseur fondue est insuffisante, une délamination est observée.

Sur la figure iv-36, il est possible de constater que pour une densité d'énergie laser de 1250 W/mm², la limite de la température de fusion de l'alliage de NiCrBSi est pratiquement atteinte. Ainsi le dépôt peut être fondu sans délamination. En fonction de la densité d'énergie laser, la température apportée sur les échantillons traités n'est pas la même. Cependant, l'évolution reste similaire au bout de 4 passes de traitement (Figure iv-36). En effet, il est constaté pour $1250 < D$ (W/mm²) < 1875 , que la température en surface augmente rapidement avant de se stabiliser. Clairement, l'augmentation de la densité d'énergie laser augmente la température en surface. Cette augmentation est bénéfique pour former un bain liquide homogène. Il est également intéressant de remarquer que quelle que soit la densité d'énergie laser, la température en surface en début de traitement n'atteint jamais 1500°C, soit la température de fusion du substrat, ce qui est nécessaire pour ne pas engendrer une présence importante de fer dans le dépôt. Pour $D = 1875$ W/mm², cette température de 1500°C est dépassée après 4 passes de traitement, mais à ce stade, une bonne épaisseur est déjà déposée, et l'interaction laser - matière ne concerne donc pas le substrat, mais que le dépôt.

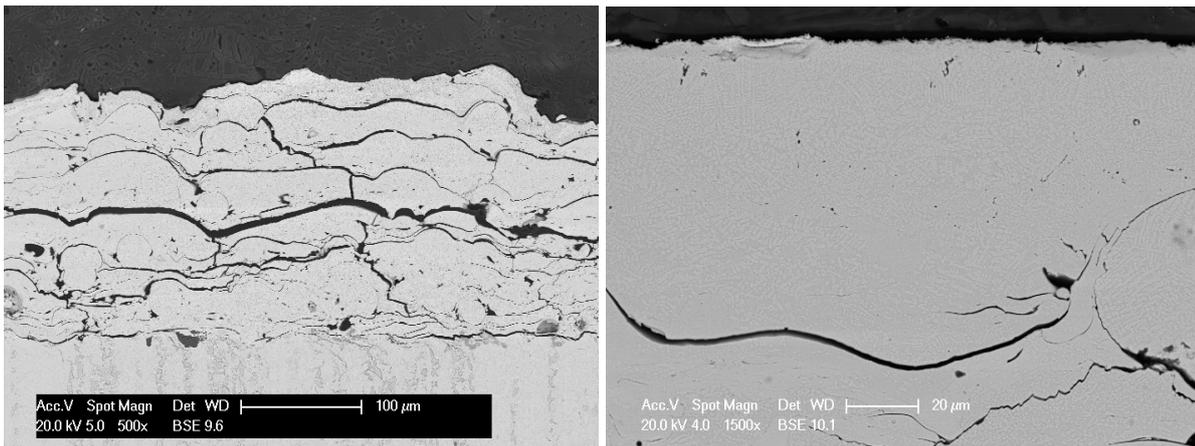


Figure iv-35 - Dépôt de NiCrBSi (grade 1140-00) réalisé par refusion laser *in situ* à une densité d'énergie laser de 1100 W/mm².

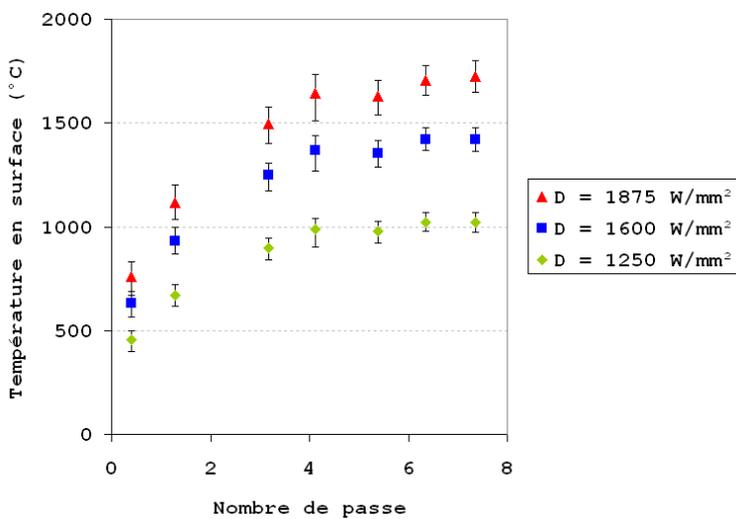


Figure iv-36 - Evolution de la température en surface des pions, au niveau de la zone irradiée, en fonction de la densité d'énergie laser et du nombre de passes de traitement, déterminée par analyses thermiques.

Pour une densité d'énergie laser suffisante ($1250 < D \text{ (W/mm}^2) < 1875$), c'est-à-dire dès lors que le dépôt est refondu sans défaut, les mêmes types de microstructures sont observés (Figure iv-37). Par ailleurs, il n'y a pas de modification de la composition chimique de l'alliage (Tableau iv-6). Les structures des zones refondues dans les dépôts réalisés par refusion laser *in situ* sont dendritiques, comme pour les dépôts réalisés par rechargement laser. Cependant, les dendrites, qui ont une morphologie similaire, sont plus fines (Figure iv-37). La composition chimique des poudres utilisées pour réaliser les dépôts par rechargement laser et par refusion laser *in situ* (celle utilisée en projection APS) sont quasiment identiques et ne peuvent pas permettre de conclure par rapport à cette différence. En revanche, les vitesses d'exécution des dépôts peuvent l'expliquer car les cinétiques de solidification des dépôts sont différentes.

Tableau iv-6 - Analyse chimique réalisée par EDS des éléments présents dans les dépôts réalisés par refusion laser *in situ* en fonction de la densité d'énergie laser (pourcentages massiques).

Elt.	D = 1875 W/mm ²	D = 1250 W/mm ²
Si	4,67	4,77
Cr	16,87	15,61
Fe	4,21	4,12
Ni	74,25	75,50

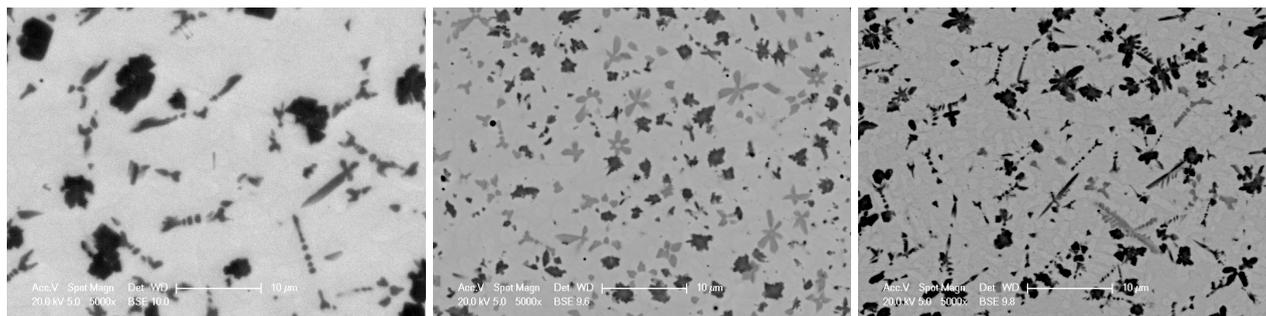


Figure iv-37 - Microstructures d'un dépôt NiCrBSi (grade 1160-00) réalisé par rechargement laser (a) et par le procédé hybride (projection APS refusion laser *in situ*) à 1875 W/mm² (b) et 1250 W/mm² (x 5000) (c).

Des évolutions structurales au sein des dépôts, suivant le procédé d'élaboration mis en œuvre, peuvent alors être suspectées.

4.4.4. Etude des phases présentes dans les dépôts refondus

L'identification des phases présentes dans les dépôts de NiCrBSi peut se révéler délicate. En effet, la stœchiométrie complexe de cet alliage et la forte proximité dans la table périodique des éléments comme Fe, Ni et Cr complique les choses. Par ailleurs, suivant les conditions de traitement, la présence de phases métastables peut être observée et il est délicat de trouver dans la littérature ce type de diagrammes pour le matériau étudié. Enfin, les orientations cristallographiques peuvent varier d'un procédé à l'autre, présentant par ailleurs des cinétiques de refroidissement différentes. Afin d'identifier les phases présentes, des diffractogrammes ont été réalisés sur les poudres utilisées ainsi que sur chacun des types de revêtements réalisés dans le domaine angulaire : 30 - 80° (en utilisant pour longueur d'onde la raie K_{α} du cuivre).

Les diffractogrammes des dépôts (Figure iv-38) indiquent tout d'abord que pour tous les procédés appliqués, les mêmes phases sont observées, c'est-à-dire principalement des phases γ -Ni, (Cr, Fe)₇C₃, CrB et Ni₃B. Ce résultat, combiné aux analyses EDS réalisées par MEB suggèrent fortement que les points noirs sont des borures de chrome de type CrB. La formation de cette phase apparaît probablement après la solidification primaire. Les phases grises (zone (3) dans la figure iv-12) ont pu être déterminées comme un carbure complexe Fe-Cr se formant par un changement local du mode primaire de solidification. La formation de carbures et de borures, lors de la réalisation de dépôts par rechargement laser pour des alliages de NiCrBSi, a été mise en évidence par plusieurs auteurs [IV-13, IV-14, IV-15]. Il semble inévitable, lors de la solidification du bain liquide, qu'un grand nombre de phases eutectiques soient formées. Par ailleurs, dans le bain liquide, les phases sont dans un état fortement métastable. L'eutectique dendritique formé à l'interface (Figure iv-11) correspond plus vraisemblablement à l'association γ -Ni - Ni₃B. Enfin, en relation avec la microstructure observée, les amas très clairs observés aléatoirement sur la figure iv-11 (à gauche) peuvent être identifiés comme la phase Ni₃B et la zone inter-dendritique (Figure iv-12, zone (4)) comme la phase γ -Ni. Cependant, ces résultats restent contrastés, et l'utilisation d'autres techniques comme la microscopie électronique de transmission (MET), permettrait de trouver d'autres eutectiques inter-dendritiques, comme des carbures de chrome, des borures ou encore des phases amorphes le long des joints de grain.

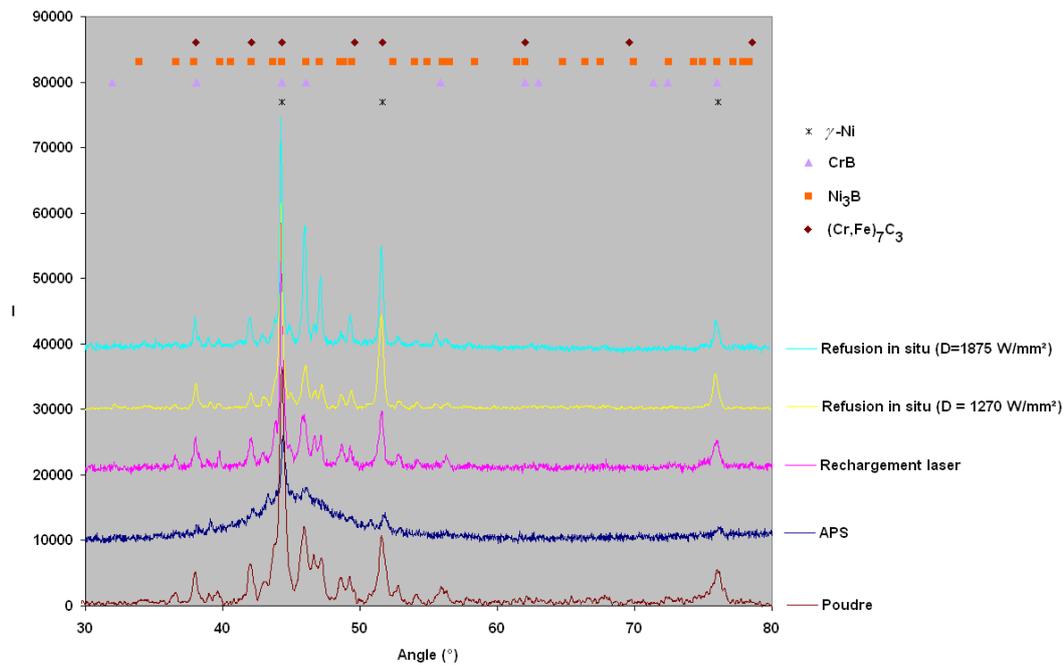


Figure iv-38 - Diffractogrammes des différents dépôts de NiCrBSi (grade 60) et de la poudre utilisée pour sa réalisation.

Cependant, des différences sont observées par rapport à l'intensité des pics, ce qui traduit des différences microstructurales, comme la porosité dans le cas de la projection APS. L'intensité des raies dépend principalement de la taille des cristallites, de la composition chimique et du coefficient d'absorption des échantillons. Les différents échantillons obtenus par projection plasma, rechargement laser et refusion laser *in situ*, ne cristallisent pas de la même manière. Encore une fois, les différentes températures lors de la réalisation des dépôts, les cinétiques de refroidissement et de solidification des alliages, un taux d'humidité différent lors de la réalisation des essais et les températures de cristallisation, fortement différentes d'un procédé à l'autre jouent un rôle. Dans tous les cas, le dépôt est formé de plusieurs phases réparties de façon hétérogène dans la matrice métallique. Les dépôts traités par rechargement laser et par refusion laser *in situ* présentent une structure dendritique constituée de différentes phases, qui suggère des changements du mode de solidification lors de ce processus. En raison de la complexité de la composition de l'alliage NiCrBSi, de nombreuses phases sont présentes dans les échantillons.

En revanche, le dépôt réalisé par projection plasma présente des pics au dessus d'un large fond amorphe, par rapport aux dépôts obtenus par rechargement et refusion laser. En effet, la forme du diffractogramme du dépôt NiCrBSi (APS) est beaucoup plus étalée et les pics de diffraction sont nettement moins bien distingués. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce phénomène, comme la chute de la cristallinité occasionnée par la petite taille des cristaux obtenus rapidement à sursaturation élevée ou encore par des conditions de refroidissement différentes, avec une cinétique de cristallisation non isotherme [IV-16]. En effet, le taux de cristallinité va évoluer avec la nature du refroidissement.

En fait, le fond amorphe présent sur les échantillons obtenus en projection plasma est un phénomène assez classique. La nature de ce diffractogramme s'explique par la technique de déposition utilisée. Pour ces essais, le matériau d'apport est sous forme de poudre, qui a une bonne cristallinité, comme le montre le diffractogramme considéré (Figure iv-38). Une fois dans le plasma, cette poudre entre dans un état semi liquide : des gouttelettes de matière viennent s'éclater à la surface du substrat, et cette matière a un temps de solidification très rapide. Outre la présence de porosité et de particules infondues, il peut également y avoir la présence d'un cœur de matière

amorphe dans chaque gouttelette déposée en complément de la présence d'atomes cristallisés en surface. Il se produit donc une perturbation de la cristallisation de l'alliage NiCrBSi, entraînant une chute de la cristallinité de l'alliage. Cette architecture particulière obtenue lors de la formation du dépôt explique donc le fond amorphe observé. Ce phénomène n'est pas observé pour les échantillons traités par laser, car la matière est parfaitement fondue.

Les mêmes phases sont observées dans les dépôts refondus et dans les dépôts bruts de projection ou dans les dépôts réalisés par rechargement laser. Cependant, en comparant les structures obtenues (Figure iv-37) des différences apparaissent par rapport à la morphologie des précipités CrB, mais aussi des phases $(Cr, Fe)_7C_3$, plus présentes dans la structure des échantillons refondus. Ce phénomène peut s'expliquer par la grande différence de vitesse de réalisation des dépôts refondus et obtenus par rechargement laser. Ainsi, les cinétiques de solidification vont entraîner un changement local du mode primaire de solidification, qui va avoir une influence sur la formation des phases CrB et $(Cr, Fe)_7C_3$. Les observations sont similaires pour les deux échantillons réalisés avec des densités d'énergie laser différentes où aucune transition de phase n'a été constatée.

Jusqu'à présent, la possibilité de réaliser des dépôts métalliques de NiCrBSi a été établie. Dès lors, il peut être intéressant d'analyser le cas du traitement d'un matériau composite, présentant une température de fusion différente, mais pouvant être utilisé pour améliorer certaines propriétés des dépôts.

4.4.5. Ajout de particules céramiques réfractaires de carbures de tungstène

Les dépôts de NiCrBSi sont généralement appliqués pour améliorer la qualité des pièces dont la surface est soumise à l'usure et à la corrosion, particulièrement à des températures élevées. Afin d'augmenter la dureté et la résistance à l'usure par abrasion de cet alliage il est possible d'y incorporer des particules de céramique dures comme les carbures de tungstène. Comparé à d'autres carbures, WC combine plusieurs propriétés favorables : une dureté élevée, une certaine plasticité et une bonne mouillabilité [IV-17]. En conséquence WC est couramment employé comme phase de renfort pour des composés métalliques. Parmi les technologies employées pour déposer des matériaux céramiques comme WC, la projection thermique est très représentée. La projection HVOF permet de produire des dépôts de WC avec une porosité réduite, une dureté élevée, une forte adhérence et de réduire la décarburation [IV-18]. En effet, la température plus basse de la flamme en HVOF permet de réduire ce phénomène et plusieurs études utilisent le procédé HVOF pour déposer des matériaux composites de NiCrBSi-WC [IV-19, IV-20]. Inversement, la projection APS est une technique qui utilise le mieux les propriétés de ce matériau grâce à la température atteinte par le plasma, supérieure à 18000°C et à sa nature inerte qui limite le risque de formation d'oxyde [IV-21]. Cependant, les propriétés des dépôts de WC obtenus en projection plasma peuvent être sérieusement altérées par l'existence des défauts microstructuraux, en particulier une porosité élevée, une faible interconnexion entre les particules, une décarburation possible et un manque considérable d'homogénéité chimique [IV-22]. La porosité peut sensiblement réduire la résistance à la corrosion, puisqu'elle offre des canaux de pénétration par lesquels les agents agressifs atteignent le substrat.

Dans ce cas précis, la refusion laser *in situ* est une technique qui pourrait permettre une amélioration de la qualité des dépôts réalisés par projection thermique. La fusion, partielle ou totale de la couche de WC offrant un dépôt plus dense et homogène, avec une disparition de la porosité. La littérature fournit peu de résultats par rapport à la refusion de carbures contenus dans une matrice métallique (et non l'inverse). Cependant, des dépôts base nickel, avec renforcement de WC peuvent être déposés par rechargement laser [IV-23]. Les dépôts ainsi réalisés présentent d'importantes

fissures, principalement en raison d'un gradient de température important [IV-24]. Dans cette étude, Zhou *et al.* ont mis en évidence, appliquant un procédé de rechargement hybride avec un laser à induction, que la présence de fissures est fortement limitée, en raison de l'augmentation de la température à la surface des échantillons analysés (réduction du gradient thermique). Ainsi, dans le cas de la refusion *in situ*, grâce à la forte température apportée par le plasma, permettant de préchauffer les échantillons en cours de déposition, le gradient thermique sera limité, limitant ainsi l'apparition de fissures.

Pour l'élaboration et le traitement hybride de tels revêtements, une préparation spécifique des poudres a été nécessaire. En effet, les deux poudres sont mises en forme séparément : la poudre de NiCrBSi étant atomisée ; la poudre de WC étant fondue puis broyée (Figure iv-39). Suivant la composition souhaitée, les deux poudres sont ensuite mélangées pour obtenir des mélanges contenant 5, 10, 25 et 50% en masse de WC dans une matrice de NiCrBSi. Les poudres sont ensuite mélangées pour assurer une homogénéisation de la composition chimique, et le mélange est injecté directement dans la torche plasma.

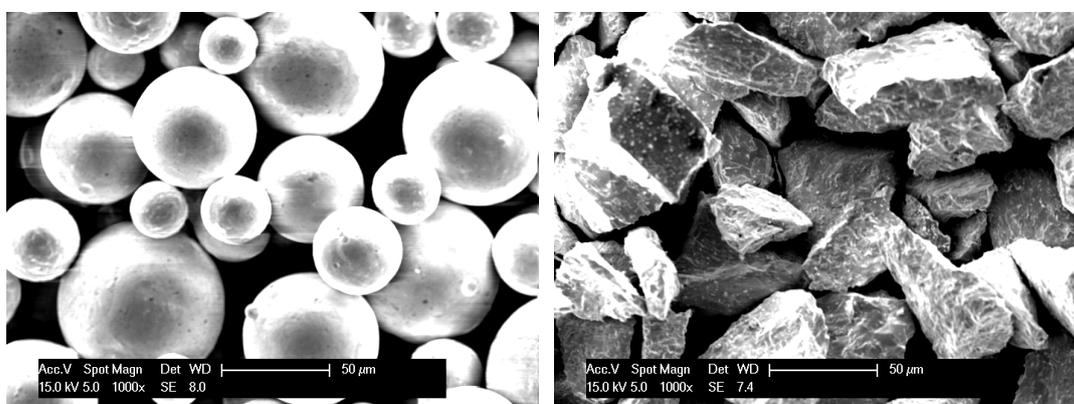


Figure iv-39 - Morphologies des poudres utilisées dans l'étude (NiCrBSi obtenu par atomisation gazeuse, à gauche et WC, fondue et broyée, à droite).

Afin d'estimer les avantages de la refusion laser *in situ* de dépôts composites, il est nécessaire d'étudier dans un premier temps les dépôts composites bruts de projection.

4.4.5.1. Observation des dépôts bruts de projection

Différents pourcentages massiques de WC (entre 5 et 50%) ont donc été placés dans une matrice NiCrBSi. Comme l'illustre la figure iv-40, la structure lamellaire est conservée, tout comme la présence de particules infondues et de porosités. Pour tous les pourcentages, des agrégats de tungstène ont été observés³ (Figure iv-40), signifiant que l'utilisation d'un seul injecteur de poudre pour projeter les deux matériaux n'est pas pénalisant. En effet, les densités de NiCrBSi et WC étant très différentes, tout comme leurs morphologies (Figure iv-39), une sédimentation des deux matériaux aurait pu être observée. Cependant, pour les forts pourcentages massiques de WC, les particules de WC semblent bien insérées dans la matrice métallique NiCrBSi lors de la projection. La géométrie des agglomérats observés ne correspond pas à celle de la poudre projetée, très anguleuse, ce qui indique que la poudre a interagi sous l'effet de la température du plasma (Figure iv-40).

³ Le carbone n'est pas discernable dans ce cas.

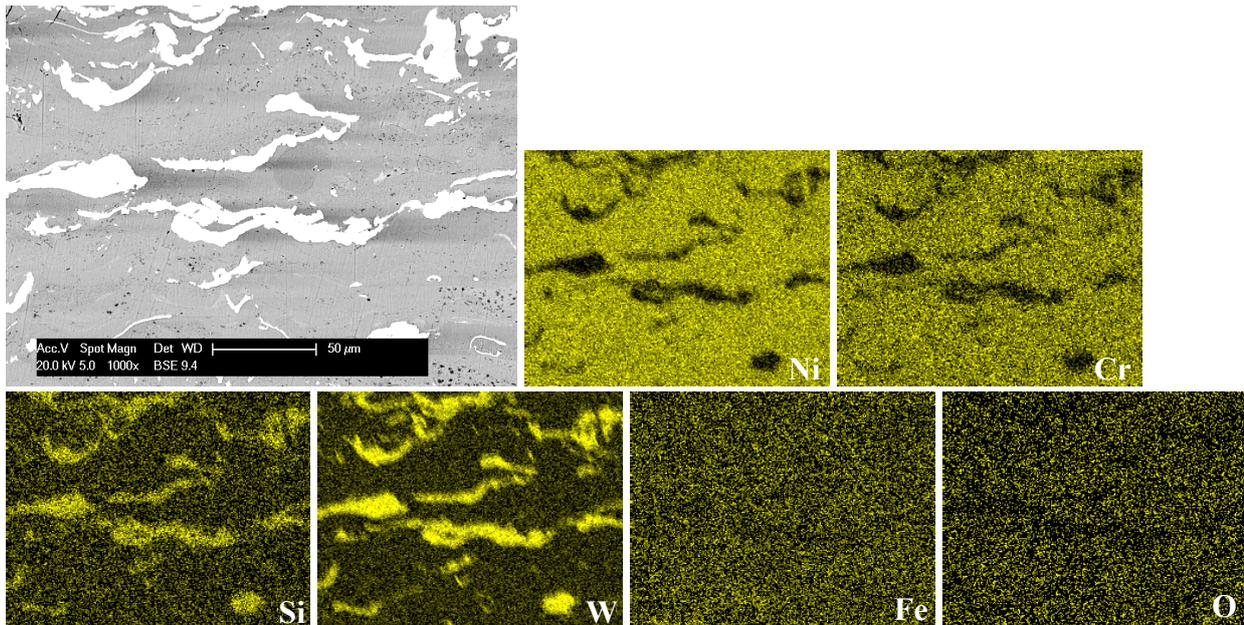


Figure iv-40 - Microstructure et cartographie d'un dépôt composite de NiCrBSi-WC (25%).

L'observation de la figure iv-40 révèle que le tungstène et le silicium ont une répartition liée, ce qui est causé par la technique de caractérisation utilisée (EDS). En effet, l'énergie de la raie $K\alpha$ du silicium est la même que pour la raie $M\alpha$ du tungstène : les deux éléments sont confondus. Cependant, le silicium doit avoir une répartition homogène et uniforme dans la matrice, tout comme le fer et l'oxygène. La figure iv-41 présente la microstructure typique d'un dépôt NiCrBSi-WC déposé par projection plasma, quel que soit le pourcentage massique de WC. Différentes régions peuvent y être distinguées, avec des carbures WC de morphologie et de taille conformes à la littérature [IV-22].

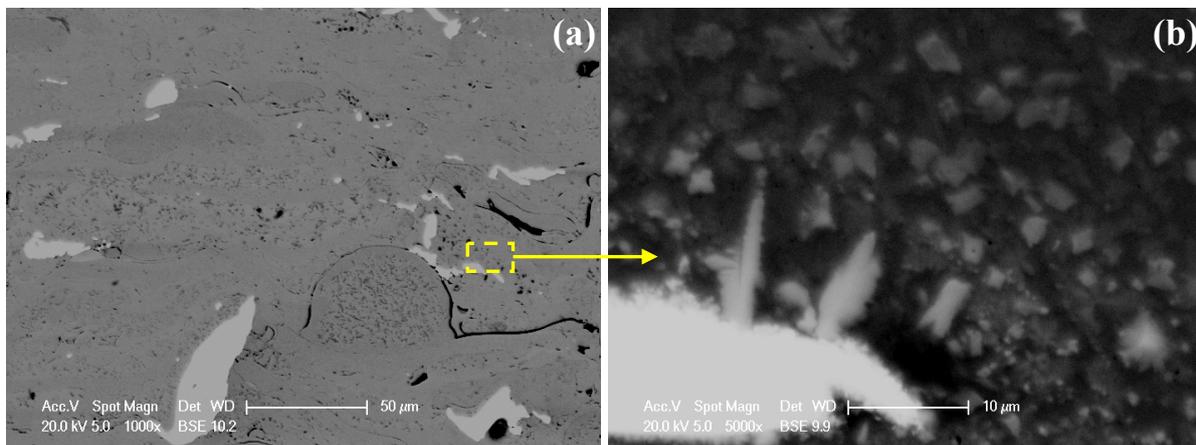


Figure iv-41 - Dépôt de NiCrBSi-WC (10%) réalisé par projection plasma (a) et agrandissement (b).

L'analyse par DRX (Figure iv-42) permet d'identifier les phases présentes. Les phases représentatives de NiCrBSi, déjà identifiées à la partie 4.4.4., ne sont pas représentées ici. Deux phases nouvelles sont néanmoins identifiées : WC et W_2C . Par ailleurs, les raies de diffraction sont observées au dessus d'un fond amorphe. Des dépôts présentant une structure mixte semblent alors avoir été élaborés.

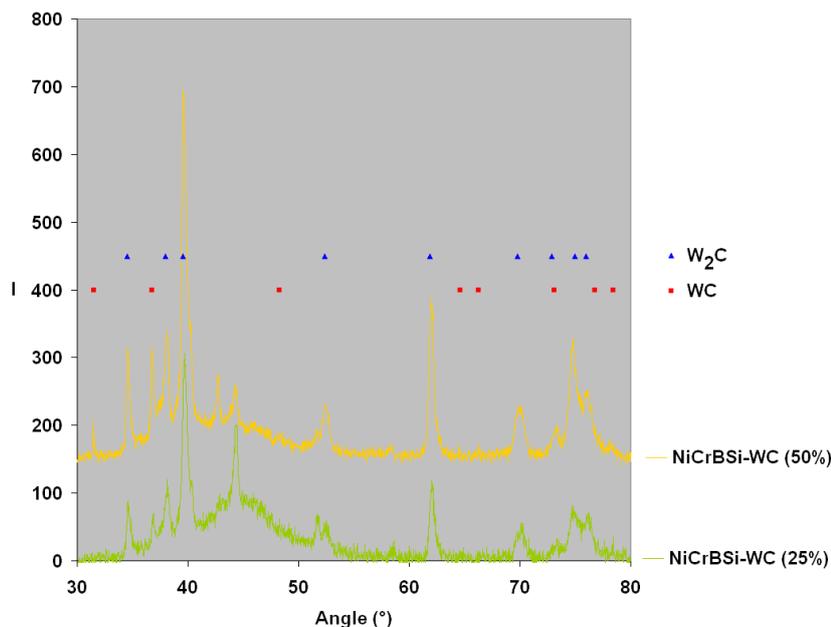


Figure iv-42 - Diffractogramme de dépôts NiCrBSi-WC avec différents pourcentages réalisés par projection plasma seule.

La projection plasma atmosphérique de poudres WC présentant une morphologie « fondue et broyée » peut typiquement conduire à une perte en WC par dissolution [IV-22]. Par ailleurs, des particules de WC maintenues dans le dépôt peuvent voir leur taille réduite par rapport à la granulométrie de la poudre initiale [IV-25, IV-26]. En effet, durant la projection, les deux réactions suivantes de décarburation peuvent intervenir [IV-22] :



Le degré de décarburation est lié à la température, la vitesse de réalisation du dépôt, ainsi qu'au processus de fabrication des poudres. En effet, un degré plus élevé de dissolution des carbures peut intervenir en utilisant des poudres agglomérées [IV-22].

Le mode d'enregistrement des images de la figure iv-41 (électrons rétrodiffusés, *BSE*) renseigne en partie sur la répartition des phases. Le fond très sombre (Figure iv-41b) indique des éléments de faible numéro atomique (matrice NiCrBSi). Les grains de carbure, plus clairs, présentent une morphologie angulaire et certains amas sont observés. Les parties les plus lumineuses (numéro atomique moyen le plus élevé), observées également sur la figure iv-40, correspondent à la phase W_2C , tandis que tous les petits précipités anguleux sont composés de WC. Ces observations confirment les résultats de DRX, car les carbures W_2C semblent beaucoup plus présents dans le dépôt. Une dissolution de WC en W_2C s'effectue donc durant le traitement avec un enrichissement de la matrice de NiCrBSi en carbone et en tungstène (menant à un contraste plus lumineux dans l'image observée en *BSE*) et laissant W_2C s'encapsuler dans WC.

L'observation des dépôts composites bruts de projection étant maintenant réalisée, elle va servir de référence pour l'étude des dépôts refondus, qui sont présentés dans la suite de ce chapitre.

4.4.5.2. Réalisation de dépôts composites par refusion laser *in situ*

4.4.5.2.1. Interaction laser / matériau

Contrairement aux dépôts de NiCrBSi, le matériau composite NiCrBSi-WC n'a pas de caractère auto-fondant. La température de fusion est nettement élevée. W et Ni, matériaux opaques, présentent une évolution similaire de leurs coefficients d'atténuation et de leurs indices de réfraction, comme le montrent la figure iv-43 et la figure iv-44. Cependant, à la longueur d'onde du laser à diodes ($\lambda = 848 \text{ nm}$), le facteur d'absorption de W est pratiquement le double de celui de Ni. Cela est lié au plus faible indice de réfraction de Ni par rapport à W à la longueur d'onde considérée. Le coefficient d'atténuation, k , mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le milieu. Il prend en compte, en plus de l'absorbance, les effets dus à la diffusion et à la luminescence et dépend du matériau et de la longueur d'onde.

En d'autres termes, WC, qui peut se décomposer en donnant W, absorbe donc beaucoup plus le faisceau laser et une plus grande puissance est nécessaire pour refondre WC par rapport à NiCrBSi. Cependant, il est possible de déposer WC dans une matrice métallique (Co ou Ni) par rechargement laser [IV-17]. Les conditions de traitement sont habituellement choisies pour réduire au maximum la dissolution des carbures. Celle-ci dépend de leur granulométrie et du volume massique en matière composite mais également augmente avec le temps d'interaction entre le faisceau laser et le matériau. Dans une configuration hybride où le temps d'interaction faisceau / matériau sera très élevé, une dissolution importante de WC peut être envisagée.

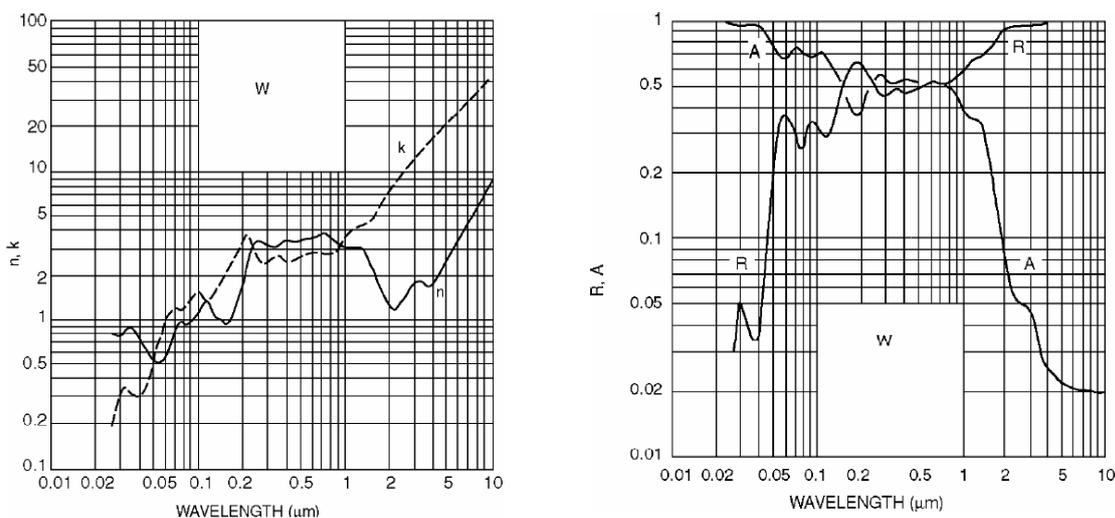


Figure iv-43 - Partie réelle (n) et imaginaire (k) de l'indice de réfraction du tungstène (à gauche) et facteurs de réflexion énergétique (R) et d'absorption (A) du tungstène (à droite, calculés à partir de la partie à gauche en incidence normale). $A = 1 - R$, échantillon suffisamment épais pour être opaque (échantillon semi infini) [IV-12].

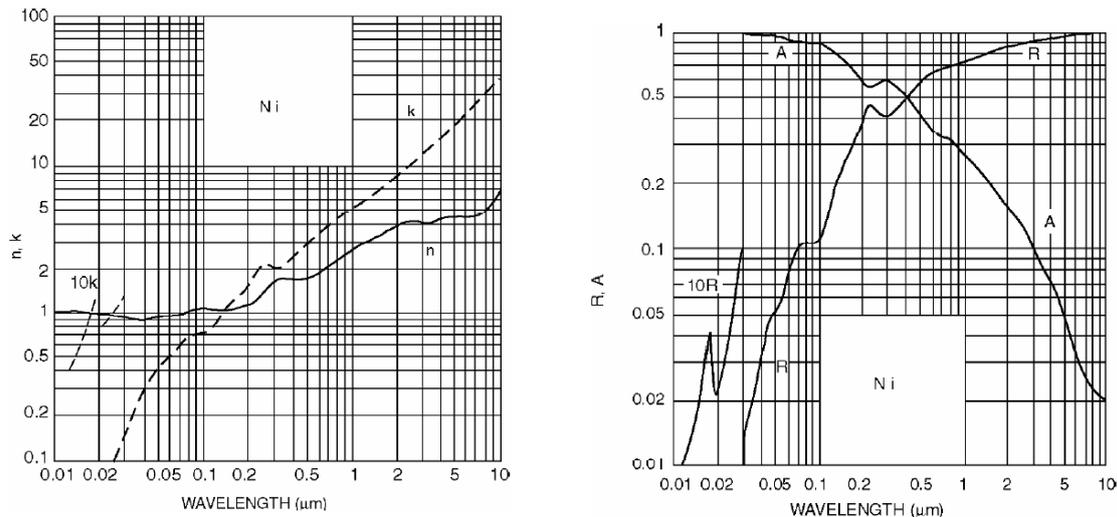


Figure iv-44 - Partie réelle (n) et imaginaire (k) de l'indice de réfraction du nickel (à gauche) et facteurs de réflexion énergétique (R) et d'absorption (A) du nickel (à droite, calculés à partir de la figure de gauche en incidence normale). $A = 1 - R$, échantillon semi infini, suffisamment épais pour être opaque [IV-12].

Concernant le procédé laser, l'absorption de l'énergie du faisceau laser provoque un échauffement ainsi qu'une expansion, ce qui a deux effets principaux : d'une part l'indice de réfraction augmente avec la température, raccourcissant la distance focale ; et d'autre part, une expansion différentielle de la lentille se produit (plus grand au centre qu'au bord). L'absorption se produit principalement sur la surface de la lentille, en raison des contaminants. Pour réduire les échauffements, la lentille est équipée d'un système de refroidissement par eau, bien que cela puisse contribuer à générer un gradient thermique dans l'optique. Comme le montrent la figure iv-43 et la figure iv-44, le nickel et le tungstène ont une absorbance plus élevée aux longueurs d'ondes plus courtes. D'autre part, plus le dépôt est épais, plus l'absorption est importante.

4.4.5.2.2. Microstructures des dépôts composites refondus

Seules les microstructures des dépôts composites sont présentées sur la figure iv-45. Pour rappel, la structure des dépôts NiCrBSi traités par refusion laser *in situ* a révélé la présence de précipités de chrome, sous forme de points noirs dans une matrice Ni-Cr-Fe et l'analyse par DRX a permis de les identifier comme étant des phases de CrB (§ 4.4.4.).

Avec un ajout de 5% en masse de WC dans la matrice NiCrBSi, la morphologie structurale du dépôt est modifiée et la présence des précipités de chrome diminue en nombre et en taille ($\varnothing < 1 \mu\text{m}$) (Figure iv-45). Cependant, la présence de précipités en forme de « fleur » est également observée pour le dépôt brut de NiCrBSi (sans WC) (Figure iv-37), ce qui laisse présager une conservation des mêmes phases dans la matrice (Tableau iv-7).

Pour un ajout de 10% en masse de WC dans la matrice NiCrBSi, la structure n'est plus la même et le tungstène est directement quantifiable (Tableau iv-7) : les précipités de chrome sont remplacés par des précipités bi-phasiques de tungstène / chrome (Figure iv-46). Cependant, l'analyse chimique par EDS ne révèle pas la présence de carbone, laissant présager une décarburation de WC lors de la réalisation du dépôt. Il reste pourtant assez difficile de porter une conclusion pertinente sur la présence de carbone dans le dépôt par une analyse dispersive en énergie, car un phénomène de diffraction de rayons X peut perturber la mesure des raies d'éléments légers, dû à la cristallisation partielle du dépôt. De plus, le faible pourcentage massique de C dans WC (4%) rend d'autant plus faible celui de C dans NiCrBSi-WC, donc difficilement mesurable par EDS pour

tous les échantillons étudiés. L'analyse par DRX sera donc la plus pertinente pour étudier le comportement du carbone lors de la réalisation des dépôts par le procédé hybride.

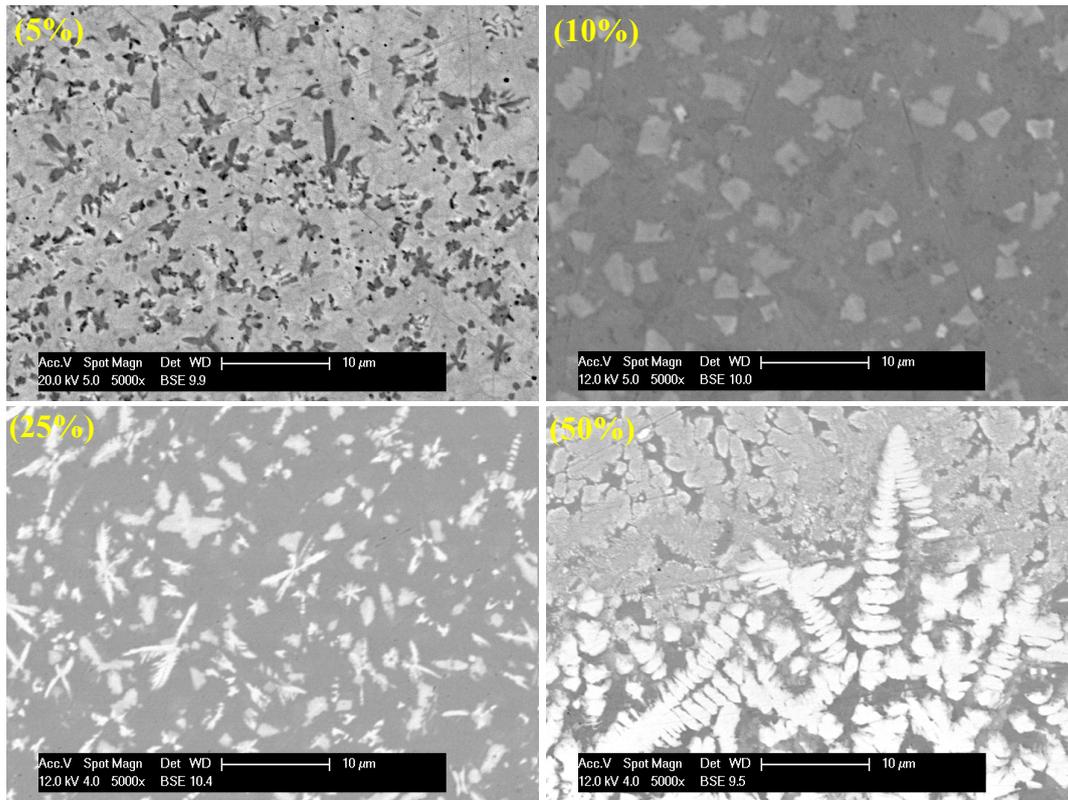


Figure iv-45 - Microstructures des dépôts de NiCrBSi - WC en faisant varier le pourcentage massique de WC entre 0 et 50, obtenus en refusion *in situ*.

Tableau iv-7 - Composition chimique des différents échantillons, déterminée par EDS.

	NiCrBSi	NiCrBSi-WC (5%)	NiCrBSi-WC (10%)	NiCrBSi-WC (25%)	NiCrBSi-WC (50%)
Si	4,71	5,40	5,23	4,54	4,53
Cr	13,82	13,86	13,02	9,92	6,46
Fe	3,49	4,82	4,84	4,40	3,93
Ni	77,98	74,69	69,34	58,70	38,92
W	-	1,23	7,57	22,44	46,16

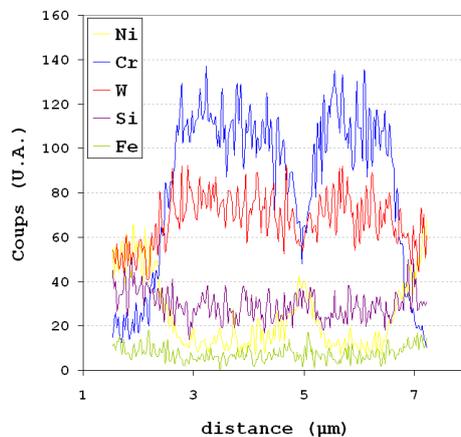
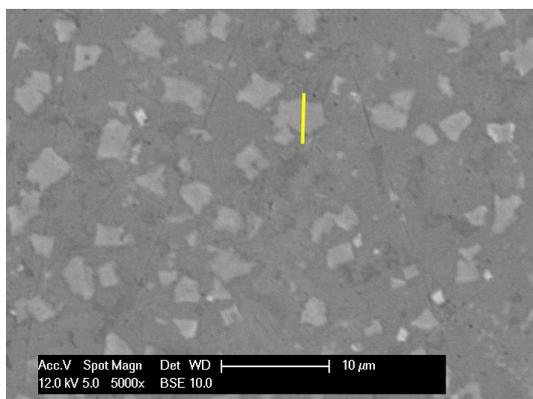


Figure iv-46 – Profil de concentration réalisé sur un précipité « blanc » observé dans la microstructure d'un dépôt de NiCrBSi-WC (10%) réalisé par refusion *in situ*.

A partir d'un ajout de 25% en masse de WC, la structure est réellement modifiée, laissant apparaître des dendrites de forme inédite jusqu'alors. Par ailleurs, à partir de ce pourcentage massique, des amas de tungstène sont observés (Figure iv-48), en relation directe avec la morphologie de la poudre de WC « fondue puis broyée » [IV-22]. La structure de ces amas est différente de la structure dendritique de la matrice où leur dispersion est très hétérogène. Il s'agit de précipités de tungstène (ou de carbures de tungstène) répartis en plus du tungstène contenu dans le dépôt (Figure iv-47) et déjà observés pour les dépôts réalisés avec NiCrBSi-WC (10%). Ce résultat n'était pas observé dans le cas de la projection plasma seule, où W et Cr avaient des répartitions indépendantes (Figure iv-40). Dans le cas de la refusion, l'addition des particules de WC a une influence évidente sur la répartition de Cr dans la matrice. Contrairement au dépôt NiCrBSi grade 1160-00 où des précipités de chrome étaient observés dans une matrice Ni-Fe-Si, ces précipités disparaissent au profit d'une matrice plus homogène Ni-Cr-W, probablement en relation avec le pourcentage massique de chrome qui diminue dans la composition de la poudre (~ 10%). C'est également le cas pour les dépôts NiCrBSi grade 1140-00 (grade doux). En revanche, il semble assez net que W et Cr ont une dispersion assez liée dans la matrice, laissant présager une éventuelle présence de WC dans le dépôt, car des carbures de chrome avaient été observés avec le dépôt NiCrBSi par DRX. Enfin ce matériau présente une structure multiphasique et la réalisation de profils de concentration sur une coupe transversale permet de mieux comprendre la répartition de Cr et W dans le dépôt (Figure iv-48). En effet, dans le cas des « taches blanches », dendrites ou taches « gris claires » W et Cr ont une répartition similaire, c'est-à-dire que là où il y a W, la présence de chrome est également constatée, comme cela a été observé pour NiCrBSi-WC (10%) (Figure iv-46). En revanche, dans le cas d'un précipité de W, il n'y a que du tungstène (Figure iv-48).

Enfin, pour un ajout de 50% en masse de WC, la morphologie du dépôt est encore modifiée (Figure iv-45). La structure présente des dendrites essentiellement formées de tungstène. Le tableau iv-8 synthétise les principaux résultats concernant les microstructures des dépôts composites refondus.

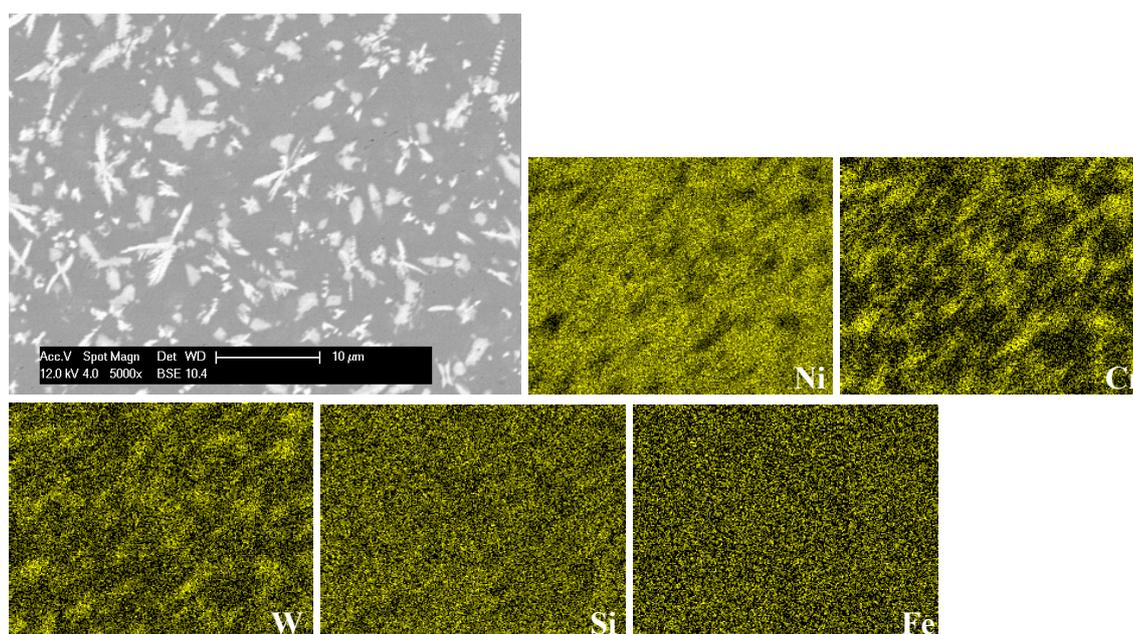


Figure iv-47 - Micrographie du dépôt NiCrBSi-WC (25%) et cartographie chimique de ses éléments.

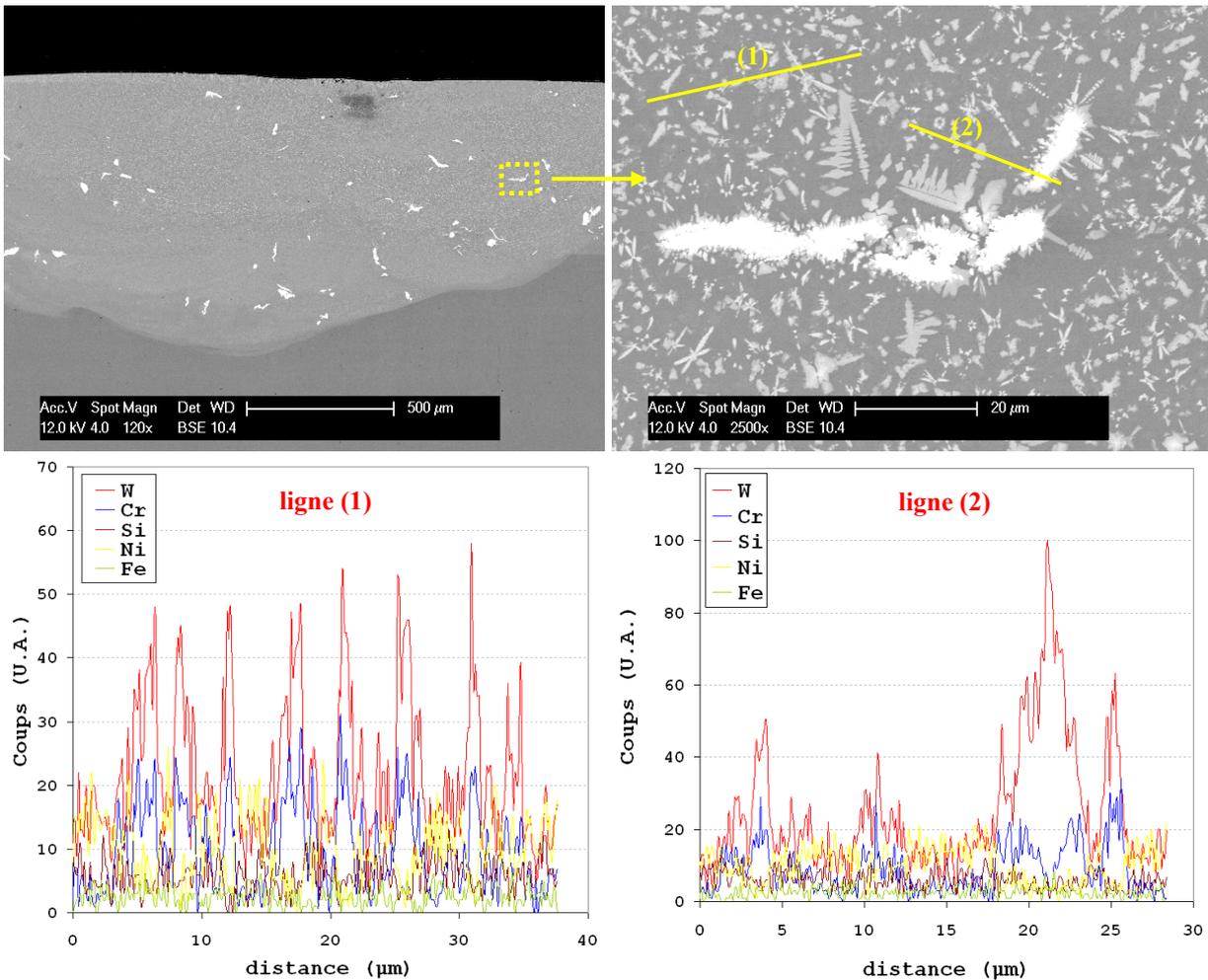


Figure iv-48 - Répartition des amas de W dans un dépôt de NiCrBSi-WC (25%) sur une coupe transversale de ce dépôt et agrandissement d'une zone localisée, où sont réalisés deux profils de concentration.

Tableau iv-8 - Synthèse des principales observations propres aux microstructures des dépôts composites.

% massique de WC	Particularités
5	<ul style="list-style-type: none"> - Morphologie structurale modifiée (par rapport à NiCrBSi) ; - Diminution en nombre et en taille des précipités de Cr ; - Conservation des mêmes phases.
10	<ul style="list-style-type: none"> - W directement quantifiable ; - Précipités de Cr remplacés par des précipités bi-phasiques de W/Cr ; - Décarburation de WC.
25	<ul style="list-style-type: none"> - Structure réellement modifiée, multiphasique ; - Observation d'amas de W, de structure différente de la matrice ; - Influence de l'addition des particules de WC sur la répartition de Cr dans la matrice ; - Disparition des précipités de Cr au profit d'une matrice plus homogène Ni-Cr-W ; - Dispersion liée dans la matrice de W et Cr ;
50	<ul style="list-style-type: none"> - Dendrites essentiellement formées de W ; - Répartition similaire de W et Cr ; - Présence de précipité de W prononcée.

L'observation des microstructures des dépôts composites semble indiquer la présence de nouvelles phases dans les dépôts. Elles doivent alors être identifiées.

4.4.5.2.3. Analyse des phases présentes dans les dépôts composites

Dans un premier temps, il est nécessaire d'analyser par DRX les poudres utilisées pour réaliser les dépôts (Figure iv-49). Les diffractogrammes obtenus révèlent la présence des phases déjà observées dans le cas des dépôts de NiCrBSi, à savoir γ -Ni, CrB, Ni_3B , $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$. Par ailleurs, pour les quatre poudres contenant WC, les phases WC et W_2C sont observées. Il est également constaté que l'intensité des pics représentatifs de ces deux phases augmente avec le pourcentage massique de WC.

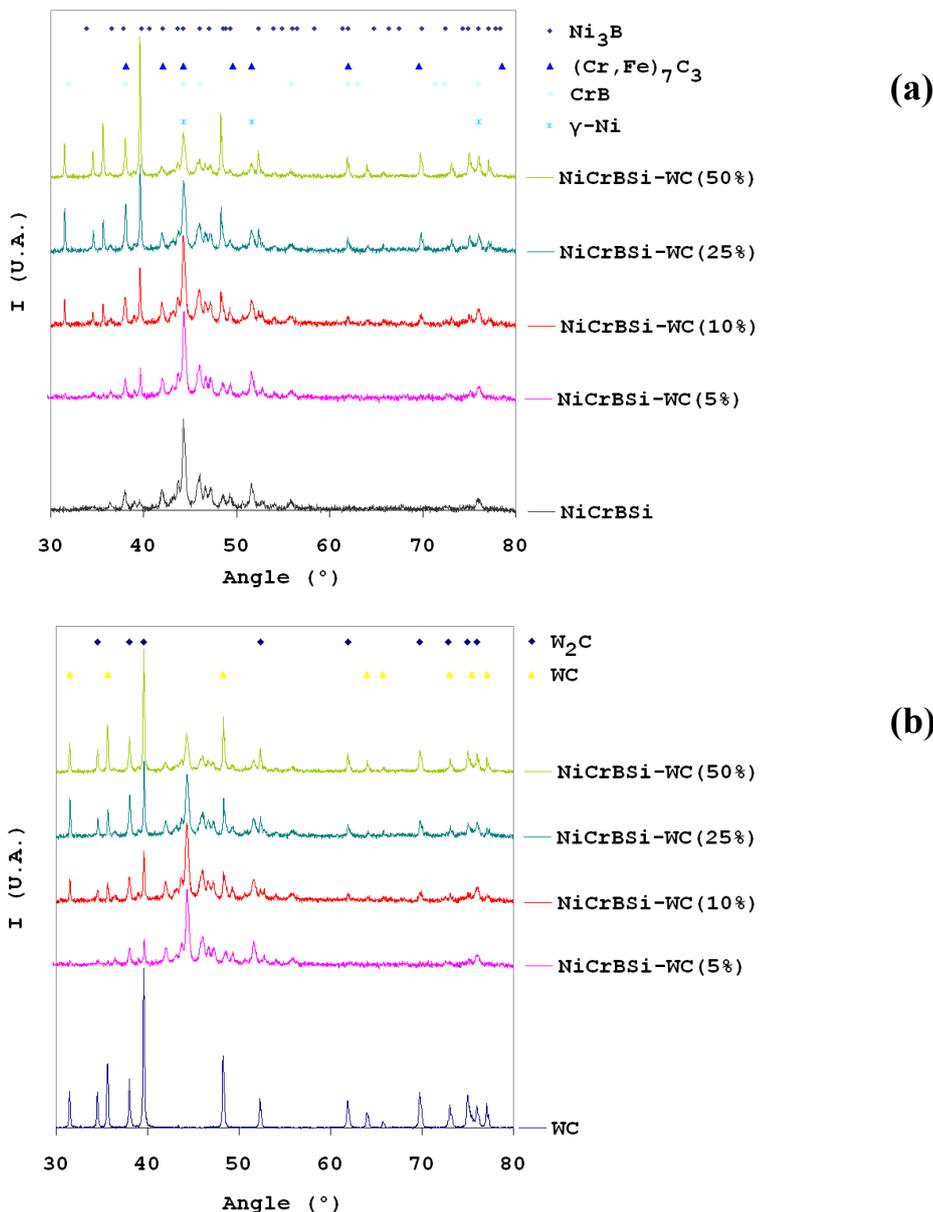


Figure iv-49 - Diffractogrammes des poudres utilisées pour réaliser les dépôts. Comparaison par rapport à la poudre NiCrBSi seule (a) et la poudre WC seule (b).

Les diffractogrammes des dépôts réalisés sont présentés (Figure iv-50). Les compositions chimiques des dépôts composites sont différentes, en revanche ils sont composés des mêmes éléments chimiques. Ainsi, quel que soit le pourcentage massique de WC, les mêmes phases sont observées, y compris WC et W_2C , confirmant la présence de carbures de tungstène dans les dépôts, mais l'intensité des pics diffère d'un échantillon à l'autre. Comparativement, les différences

d'intensité des pics représentatifs des phases WC et W_2C sont moins marquées que pour les poudres. De plus la phase W_2C (issue de WC) semble beaucoup plus marquée par rapport à la phase WC que ce qui peut être observé dans le cas des poudres. Bien qu'elle soit difficilement quantifiable avec les techniques de caractérisation utilisées, une décarburation des dépôts peut tout à fait être envisagée. Cette dissolution de la phase WC dans la matrice métallique en formant la phase W_2C peut réduire la dureté des échantillons [IV-17]. Par ailleurs, l'observation de la phase $Cr_{1,8}W_{3,2}B$ permet de confirmer la combinaison entre le chrome et le tungstène durant le traitement de refusion. Cependant, il n'est pas possible d'en déduire la substitution de CrB par $Cr_{1,8}W_{3,2}B$ durant le procédé, en raison de la complexité stœchiométrique de l'alliage et des nombreuses raies superposées.

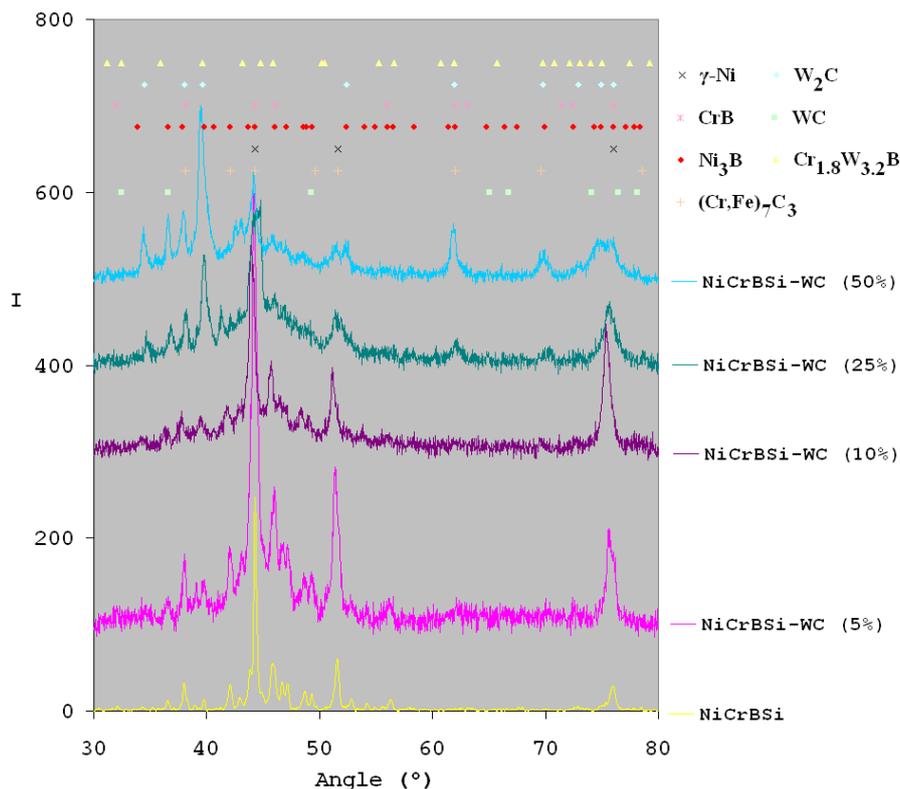


Figure iv-50 - Diffractogrammes des différents dépôts réalisés par refusion laser *in situ*.

Une certaine porosité a été observée près de l'interface avec le substrat, au fond des dépôts composites (Figure iv-51a). Durant le traitement de refusion laser, la forte énergie thermique apportée par le laser encourage le phénomène de dissolution des particules de WC déjà observé en projection plasma. Dans ce cas, le carbone provenant des poudres de NiCrBSi et de la dissolution de WC peut précipiter en graphite [IV-27]. Celui-ci peut réagir avec l'oxygène atmosphérique pour former CO et CO_2 , qui n'ont pas le temps de sortir du bain liquide du fait de la solidification rapide. En conséquence, des porosités peuvent se former dans les dépôts composites refondus. De par la nature du procédé de refusion (solidification et montée en température rapides), la viscosité est grande et la durée de vie du bain liquide est aléatoire. Par conséquent, les particules de WC se retrouvent au fond du bain en fusion et les carbures précipités exercent un effet d'obstacle aux bulles d'air (ou de gaz) formées dans le bain. Ainsi, la résistance mobile des bulles d'air (ou de gaz) montant à la surface augmente et elles sont capturées pour former des porosités au fond des dépôts composites. Enfin, un phénomène d'encapsulation des phases W_2C dans WC semble à nouveau se produire (Figure iv-51b), l'intensité lumineuse étant plus forte à l'intérieur du précipité à base de tungstène.

Ce phénomène de dissolution a été observé à différentes densités d'énergie laser, comprises entre 1250 W/mm^2 et 1875 W/mm^2 . Avec des valeurs inférieures, ce comportement serait vraisemblablement réduit, mais le dépôt ne pourrait plus être fondu. Ce résultat peut avoir différentes conséquences, à savoir une diminution de l'adhérence pour les dépôts composites et une réduction de leurs propriétés chimiques, causée par une rétention d'électrolyte lors des essais électrochimiques.

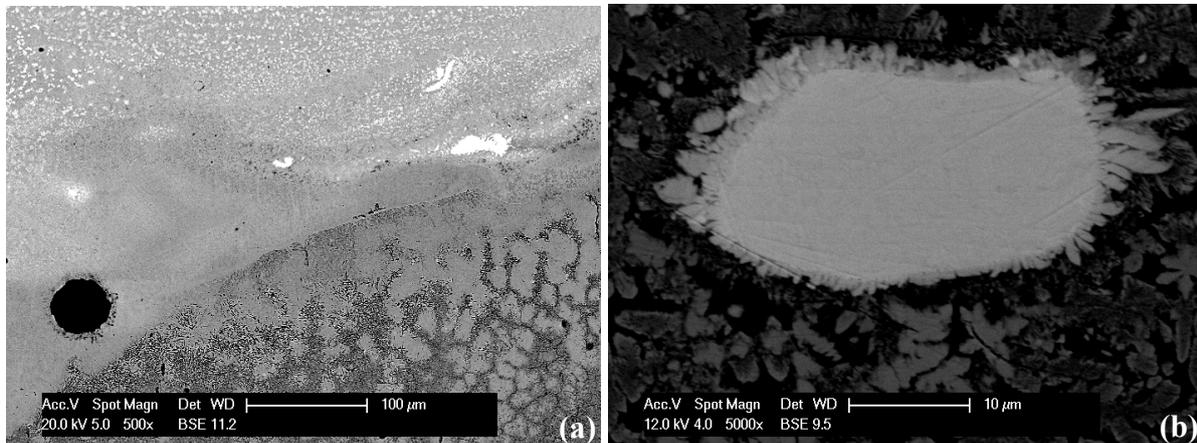


Figure iv-51 - Porosité piégée à l'interface (a) et précipité de WC (b) d'un dépôt composite réalisé par refusion laser *in situ*.

Par ailleurs, les diffractogrammes des dépôts contenant WC révèlent des pics au-dessus d'un large fond amorphe. Ces fonds amorphes sont observés quel que soit le pourcentage massique de WC et sont de plus en plus marqués avec l'augmentation de WC dans la matrice métallique. Ce résultat peut vouloir indiquer que les échantillons étudiés contiennent des phases cristallines très fines qui, selon les conditions de refroidissement des échantillons et la composition des alliages, peuvent être dans un état métastable [IV-28]. Enfin, ces fonds amorphes peuvent être dus à une réduction de la cristallinité des dépôts par rapport au dépôt NiCrBSi. La poudre projetée, mélangée au préalable, est dans un état semi liquide, sous forme de gouttelettes et la solidification des dépôts apparaît très vite. La poudre est bien cristallisée (Figure iv-49) mais les températures de fusion de NiCrBSi et de WC sont très différentes : un cœur amorphe de matière peut donc apparaître dans les gouttelettes en plus des structures cristallines. Ce phénomène développerait alors une perturbation dans la cristallisation de NiCrBSi-WC.

Enfin, d'après la formule proposée par Scherrer [IV-29], d'un point de vue purement qualitatif, bien que les cristallites n'aient pas tous la même taille, il est concevable que les structures obtenues avec un pourcentage massique de WC supérieur à 5% soient plus fines que le dépôt NiCrBSi brut. Plus le pourcentage massique de WC augmente, plus les structures sont fines, car les pics s'élargissent de plus en plus, ce phénomène étant relié à la variation de la taille de grains.

4.5. Conclusions du chapitre 4

Le procédé de refusion laser *in situ* permet de modifier l'architecture de dépôts métalliques et composites lors de leur élaboration en substituant notamment à la microstructure lamellaire des dépôts projetés une microstructure dendritique dense, caractéristique du rechargement laser. Contrairement aux dépôts réalisés par refusion laser *a posteriori*, ceux obtenus par refusion *in situ* ne présentent pas de fissures. Ce phénomène semble s'expliquer par la diminution de l'énergie

requisse pour refondre la structure ainsi que par un choc thermique réduit, grâce à l'apport de chaleur de la torche plasma.

Les analyses par diffraction des rayons X révèlent que la refusion laser *in situ*, tout comme la refusion laser *a posteriori* conduisent à la présence des mêmes phases que dans les dépôts bruts de projection, avec des dissemblances liées principalement à des cinétiques de refroidissement et des températures de cristallisations différentes, mais aussi à la présence de phases métastables. La présence de carbures et de borures, recherchés pour augmenter la résistance mécanique, a été observée. Cependant, la répartition de ces carbures et borures diffère selon le procédé utilisé, ce qui pourra influencer sur les performances mécaniques et chimiques des différents échantillons.

Par ailleurs, le procédé de refusion hybride peut être appliqué pour refondre des matériaux composites de type NiCrBSi-WC pour différents pourcentages massiques de WC. Cependant, un phénomène de décarburation est observé, croissant avec l'augmentation du pourcentage de WC dans les dépôts. Ce résultat est en partie dû à l'utilisation de la torche plasma, dans laquelle est introduite la poudre. Cette décarburation entraîne une dissolution des particules de WC, qui encapsulent alors la phase W_2C .

La réduction de la porosité et l'affinement des structures des dépôts traités par laser peuvent conduire à réduire les frottements et l'usure, tout comme à améliorer la tenue à la corrosion des dépôts et réduire l'oxydation. Ces aspects seront discutés au chapitre suivant.

Références bibliographiques du chapitre 4

- [IV-1] M. Heydarzadeh Sohi, A.A. Kashi, S.M.M. Hadavi, Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 138 (2003) 219-222.
- [IV-2] ASTM E2109 Standard. Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings (2002).
- [IV-3] K.H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*, Elsevier (1987).
- [IV-4] D.O. Northwood, W.E. White, *Corrosion, Microstructure, and Metallography (Microstructural Science)*, ASM International (1985).
- [IV-5] R. Tiwari, S.N. Tewari, R. Asthana, A. Garg, Development of NiAl-based intermetallic alloys: effect of chromium addition, *Materials Science and Engineering A* 192-193 (1995) 356-363.
- [IV-6] W. Kurz, R. Trivedi, Rapid solidification processing and microstructure formation, *Materials Science and Engineering A* 179-180 (1994) 46-51.
- [IV-7] R. Vilar, Laser cladding, *Journal of Laser Applications* 11 (1999) 64-79.
- [IV-8] R.W. Serth, *Process Heat Transfer: Principles and Applications*, Academic Press (2007).
- [IV-9] C. Jayaram, R. Ravi, R. Chhabra, Calculation of self-diffusion coefficients in liquid metals based on hard sphere diameters estimated from viscosity data, *Chemical Physics Letters* 341 (2001) 179-184.

- [IV-10] D.D. Dietz, J.R. Leininger, E.J. Rauckman, M.B. Thompson, R.E. Chapin, R.L. Morrissey, B.S. Levine, Toxicity studies of acetone administered in the drinking water of rodents, *Fundamental and Applied Toxicology* 17 (1991) 347-360.
- [IV-11] M. Brinkmann, J. Hayden, M. Letz, S. Reichel, C. Click, W. Mannstadt, B. Schreder, S. Wolff, S. Ritter, M. Davis, T. Bauer, H. Ren, Y.-H. Fan, S.-T. Wu, K. Bonrad, E. Krätzig, K. Buse, K. Paquin, *Springer Handbook of Lasers and Optics*, Springer (2007).
- [IV-12] M.J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, CRC (2002).
- [IV-13] A. Conde, F. Zubiri, J. de Damborenea, Cladding of Ni-Cr-B-Si coatings with a high power diode laser, *Materials Science and Engineering A* 334 (2002) 233-238.
- [IV-14] Q. Li, D. Zhang, T. Lei, C. Chen, W. Chen, Comparison of laser-clad and furnace-melted Ni-based alloy microstructures, *Surface and Coatings Technology* 137 (2001) 122-135.
- [IV-15] C. Navas, R. Colaço, J. de Damborenea, R. Vilar, Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6854-6862.
- [IV-16] K. Nakamura, T. Watanabe, Some Aspects of Non-Isothermal Crystallization of Polymers: I. Relationship between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions, *Journal of applied Polymer* 26 (1972) 1077-1091.
- [IV-17] J. Przybylowicz, J. Kusinski, Structure of laser clad tungsten carbide composite coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 109 (2001) 154-160.
- [IV-18] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, Studies on the properties of high-velocity oxy-fuel thermal spray coatings for higher temperature applications, *Materials Science* 41 (2005) 805-823.
- [IV-19] L. Gil, M.H. Staia, Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 446-454.
- [IV-20] L. Gil, M.H. Staia, Microstructure and properties of HVOF thermal sprayed NiWCrBSi coatings, *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 423-429.
- [IV-21] J. Mateos, J.M. Cuetos, E. Fernández, R. Vijande, Tribological behaviour of plasma-sprayed WC coatings with and without laser remelting, *Wear* 239 (2000) 274-281.
- [IV-22] H.L. De Villiers Lovelock, Powder / Processing / Structure Relationships in WC-Co Thermal Spray Coatings: A Review of the Published Literature, *Journal of Thermal Spray Technology* 7 (1998) 357-373.
- [IV-23] C.P. Paul, A. Jain, P. Ganesh, J. Negi, A.K. Nath, Laser rapid manufacturing of Colmonoy-6 components, *Optics and Lasers in Engineering* 44 (2006) 1096-1109.
- [IV-24] S. Zhou, X. Zeng, Q. Hu, Y. Huang, Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization, *Applied Surface Science* 255 (2008) 1646-1653.
- [IV-25] P. Mazars, D. Manesse, C. Lopvet, Structure of Tungsten Carbide Coatings Obtained by Different Spray Processes, *Soudage et Technologies Connexes* 141 (1987) 36-42.
- [IV-26] V. Ramnath, N. Jayaraman, Characterization and Wear Performance of Plasma Sprayed WC-Co Coatings, *Materials Science and Technology* 5 (1989) 382-388.
- [IV-27] U. De Oliveira, V. Ocelík, J.T.M. De Hosson, Residual stress analysis in Co-based laser clad layers by laboratory X-rays and synchrotron diffraction techniques, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 533-542.
- [IV-28] K. Takeda, Recent Development of Science and Technology in Plasma Spraying, *Journal of Japan Thermal Spraying Society* 35 (1998) 4-12.

[IV-29] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed, Addison-Wesley Publishing Company, Inc (1956).

Chapitre 5 - Caractérisations mécaniques et chimiques des dépôts

5.1. Estimation de l'adhérence et de la cohésion des dépôts	187
5.1.1. Tests par plot-collé.....	187
5.1.2. Essais de rayure sur coupe métallographique	188
5.1.3. Tests par indentation interfaciale	192
5.2. Propriétés mécaniques des revêtements étudiés.....	194
5.2.1. Ténacité des dépôts	194
5.2.2. Estimation de la dureté et du module d'élasticité des dépôts par microindentation.....	195
5.2.3. Détermination de la dureté et du module d'élasticité des dépôts par nanoindentation..	197
5.3. Résistance au frottement des dépôts	201
5.3.1. Essais de frottement	202
5.3.2. Etude de la résistance à l'usure des dépôts de chrome dur	202
5.3.3. Etude de la résistance à l'usure des dépôts réalisés par rechargement laser et par projection thermique	206
5.3.4. Résistance à l'usure des dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser <i>in situ</i>	215
5.3.5. Conclusions intermédiaires	225
5.4. Résistance à la corrosion des dépôts	226
5.4.1. Cas des dépôts électrolytiques de chrome dur	226
5.4.2. Résistance à la corrosion des dépôts de NiCrBSi	227
5.4.3. Comportement des dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser <i>in situ</i> en condition de tribocorrosion simplifiée	237
Conclusions du chapitre 5	240
Références bibliographiques du chapitre 5	240

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des résultats obtenus lors des essais de frottements secs et de corrosion. L'objectif est de comparer les performances des dépôts réalisés par voie sèche, qui ont déjà présenté un bon comportement environnemental (NiCrBSi et AISI 316L), pour justifier leurs potentiels comme alternatives aux dépôts de chrome dur. Cependant, seul l'alliage de nickel semble présenter un caractère favorable pour substituer les dépôts électrolytiques grâce aux bonnes résistances à l'usure et à la corrosion du matériau de base. Par ailleurs, un seul grade de poudre (1160-00 et 1560-00) est utilisé dans cette partie pour évaluer la résistance à l'usure des dépôts, car sa dureté plus importante (par rapport aux grades 1140-00 et 1540-00), en fait un paramètre de choix pour les propriétés mécaniques et la résistance à l'usure des dépôts réalisés.

5.1. Estimation de l'adhérence et de la cohésion des dépôts

L'étude de l'évolution de l'adhérence des dépôts selon les paramètres de refusions est fondamentale. En effet, le chapitre 4 a révélé des microstructures très différentes en fonction de la technologie appliquée pour réaliser le dépôt avec des mécanismes d'adhésion également très divers : ancrage mécanique pour la projection thermique, liaison métallique pour les dépôts traités par laser et liaison chimique (accroche moléculaire) pour le dépôt de chrome dur. Pour des applications à fortes sollicitations tribologiques, mais également pour mieux résister à la corrosion, les dépôts doivent présenter la meilleure adhérence possible. Dans le cas de la projection thermique, environ 80% de la réalisation d'un bon dépôt est liée à la préparation du substrat et 20% dépend des paramètres de projection. La durée de vie du dépôt dépendra donc fortement de son adhérence. Cependant, même si la liaison métallurgique semble favoriser cette propriété pour les dépôts réalisés par laser, il est nécessaire de mettre en œuvre des essais permettant de comparer l'adhérence des différents dépôts, qu'ils soient bruts de projection, refondus, ou électrolytiques.

Différentes techniques ont été utilisées pour déterminer cette propriété, car la liaison métallurgique à l'interface des dépôts traités par laser entraîne une adhérence élevée, peu évidente à déterminer avec précision. La méthode directe et statique du « plot-collé » a notamment été confrontée à un essai d'indentation à l'interface (méthode statique) et à un essai de rayure sur coupes métallographiques (méthode dynamique).

5.1.1. Tests par plot-collé

Après une longue phase de préparation, le « plot-collé » permet de relever directement, durant un essai de traction quasi-statique, la contrainte seuil nécessaire à l'apparition d'une décohésion, valeur macroscopique de la contrainte normale appliquée sur un pion ($\varnothing = 25$ mm). Dans un premier temps, afin de s'assurer de la qualité de la colle, un essai a été réalisé sur un pion non revêtu. Dans ces conditions, la valeur déterminée - la limite de la colle FM 1000 - est d'environ 78 MPa. Les résultats des essais sont présentés dans le tableau v-1.

Tableau v-1 - Résultats des essais de traction par la méthode du plot-collé (moyennes et écart-types obtenus avec 10 mesures).

Echantillon	Force à la rupture (kN)	Contrainte seuil (MPa)
NiCrBSi (APS)	23,7 ± 2,1	48,5 ± 4,4
NiCrBSi (Rechargement laser)	38,4 ± 0,1	78,3 ± 0,2
NiCrBSi (Refusion laser <i>in situ</i> , D = 1875 W/mm ²)	38,4 ± 0,1	78,3 ± 0,2
NiCrBSi (Refusion laser <i>in situ</i> , D = 1250 W/mm ²)	38,4 ± 0,1	78,3 ± 0,2
Chrome dur	28,4 ± 1,7	57,8 ± 3,5

Les valeurs des contraintes seuils nécessaires à l'apparition de la décohésion des revêtements ne sont valables que pour les dépôts réalisés par projection plasma et pour les dépôts de chrome dur. Dans ces deux cas, une rupture adhésive est observée à l'interface substrat / dépôt. Les dépôts de chrome dur présentent une liaison chimique à l'interface, typique d'un procédé électrolytique, qui offre de meilleurs résultats d'adhérence par rapport à l'ancrage mécanique présenté par les dépôts bruts de projection. En revanche, pour les dépôts traités par laser, il n'a pas été possible de mettre en évidence une force de rupture à la traction, et la rupture a lieu dans la colle. En d'autres termes, la résistance à la traction de ces dépôts à l'interface est au moins égale, même vraisemblablement supérieure à celle de la colle.

Cette technique présente généralement une grande dispersion dans les résultats qui peut provenir de la présence de zones de faible résistance à l'interface où la rupture s'amorce très localement et se propage. En effet, l'interface est plane : la valeur de la contrainte peut donc être considérée comme la sollicitation effectivement générée purement normale à l'interface.

Les valeurs déterminées par cette méthode du plot-collé semblent peu exploitables, car pour les dépôts traités par laser, les valeurs obtenues sont en réalité celles de la limite de la colle. Il est donc nécessaire de définir d'autres essais pour caractériser cette propriété.

5.1.2. Essais de rayure sur coupe métallographique

En règle générale, l'essai de rayure est utilisé pour déterminer l'adhérence de films minces de manière qualitative [V-1]. Peu de résultats sont disponibles dans la littérature pour déterminer l'adhérence de dépôts épais, en déplaçant, comme pour les couches minces, un indenteur à la surface du revêtement (avec une vitesse constante et une charge progressive). En effet, la méthode s'avère limitée en raison de la forte épaisseur du dépôt et des aspérités présentes. Dans cette thèse, la méthode proposée consiste à exécuter un essai de rayure **sous charge constante** sur une section transversale d'un dépôt enrobé (Chapitre 2, figure ii-15). Dans ce cas précis, l'essai, réalisé sur une coupe métallographique, permet de déterminer la cohésion et l'adhérence d'un dépôt épais.

5.1.2.1. Estimation de la cohésion des dépôts

La figure v-1 présente l'évolution de l'aire des cônes projetés A_u par rapport à la charge appliquée. L'aire des cônes augmente quasiment linéairement avec l'augmentation de la charge pour les différents échantillons. Quelle que soit la charge appliquée, le dépôt brut de projection présente l'aire de cône la plus élevée par rapport aux dépôts traités par laser (rechargement laser et refusion laser *in situ*) et au dépôt de chrome dur. Ainsi, la cohésion la plus faible peut être attribuée aux dépôts réalisés par projection APS, en raison de leurs microstructures lamellaires et poreuses. Pour des charges modestes, le dépôt brut de projection est déjà beaucoup plus altéré que les autres dépôts étudiés, ce qui s'amplifie encore pour des charges plus élevées (Figure v-3b).

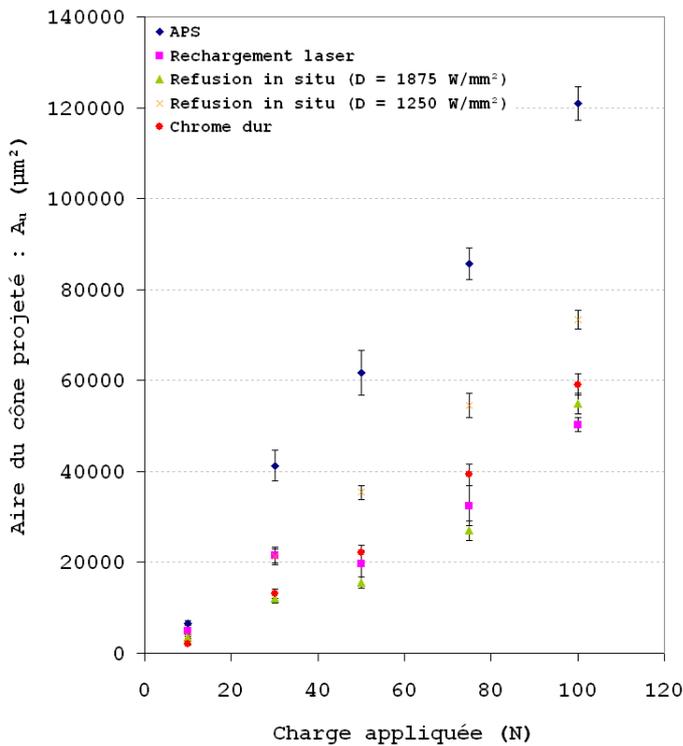


Figure v-1 - Evolution de l'aire du cône projeté en fonction de la charge appliquée (essai relatif à la cohésion des dépôts).

En ce qui concerne les échantillons refondus et les dépôts de chrome dur, l'aire des cônes projetés est très semblable aux charges inférieures à 50 N. Mais en augmentant la charge, le mécanisme de dégradation diffère et les échantillons traités par laser (rechargement laser et refusion *in situ*) se montrent plus cohésifs, avec des aires de cônes projetés plus faibles. En revanche, il est à noter que la valeur de densité d'énergie laser 1250 W/mm² diminue la cohésion de ces dépôts. Ce phénomène semble directement lié aux propriétés élastiques des échantillons, ce qui sera discuté plus loin (§ 5.2.). La densité d'énergie laser semble donc un paramètre permettant d'influencer la valeur de la cohésion des dépôts.

Par ailleurs, la comparaison des résultats montre un comportement analogue aux faibles charges pour le chrome dur et les deux échantillons de NiCrBSi réalisés par rechargement laser et par refusion laser *in situ* à $D = 1875 \text{ W/mm}^2$. La similitude de leurs propriétés mécaniques, en particulier des propriétés élastiques (§ 5.2.), explique ce résultat. Cependant, au-delà de 60 N, des différences plus marquées sont observées. Elles sont causées par les différences de microstructures des dépôts considérés. Tandis que les dépôts de NiCrBSi traités par laser présentent une structure dense, sans défaut, les dépôts de chrome dur présentent un réseau de microfissures, à l'origine de l'amorçage et la propagation de délamination dans le dépôt, causée par l'augmentation de la charge appliquée. En effet, quelques fissures horizontales sont observées dans le cas du dépôt de chrome dur pour des charges supérieures à 50N (Figure v-2a) alors que ces dernières ne sont pas observées pour les dépôts traités par rechargement laser ou par refusion laser *in situ* ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$) (Figure v-2b). Ce phénomène est dû à l'effet des fortes contraintes de traction de cet échantillon. Les dépôts refondus à $D = 1250 \text{ W/mm}^2$ ne présentent pas de fissures. En revanche la réduction de la cohésion est perceptible par l'aspect beaucoup plus endommagé du cône, dans lequel des initiations de délamination sont observées (Figure v-3a). De la même manière, dans le cas du dépôt de NiCrBSi brut de projection (Figure v-3b), il est évident que la cohésion limitée entre les lamelles et la présence de porosités expliquent les faibles résultats obtenus, dus aux fortes contraintes

introduites durant l'essai. La cohésion de tous les dépôts est étroitement liée à leur résistance à l'usure et à l'abrasion, car dans les deux cas il est possible d'observer des phénomènes de rupture.

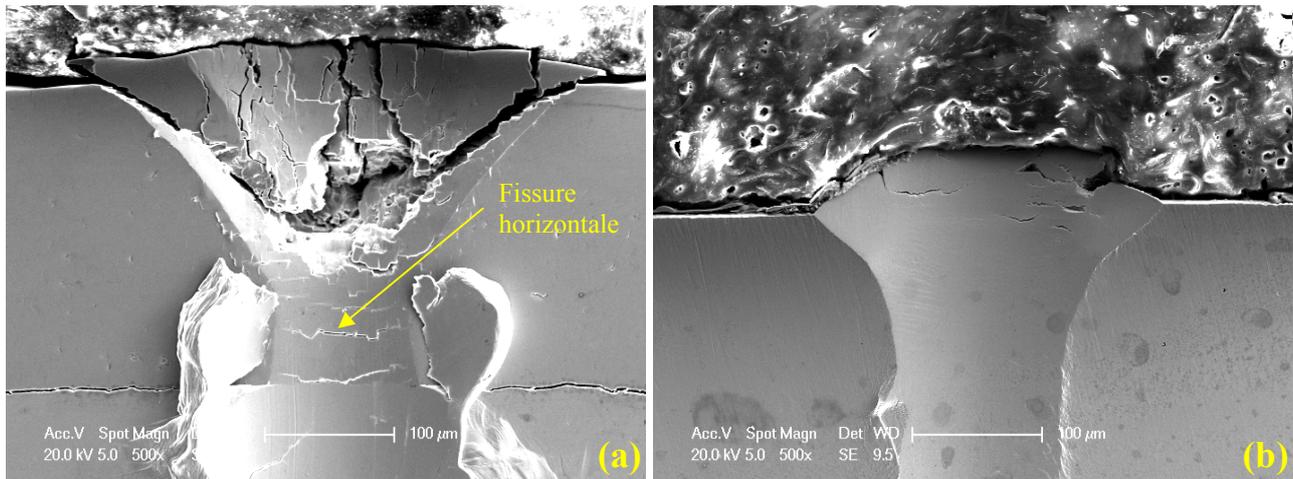


Figure v-2 - Fissures horizontales dans un dépôt de chrome dur après un essai de rayure sur une coupe métallographique à une charge de 65 N (a) et dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ* dans les mêmes conditions de test (b).

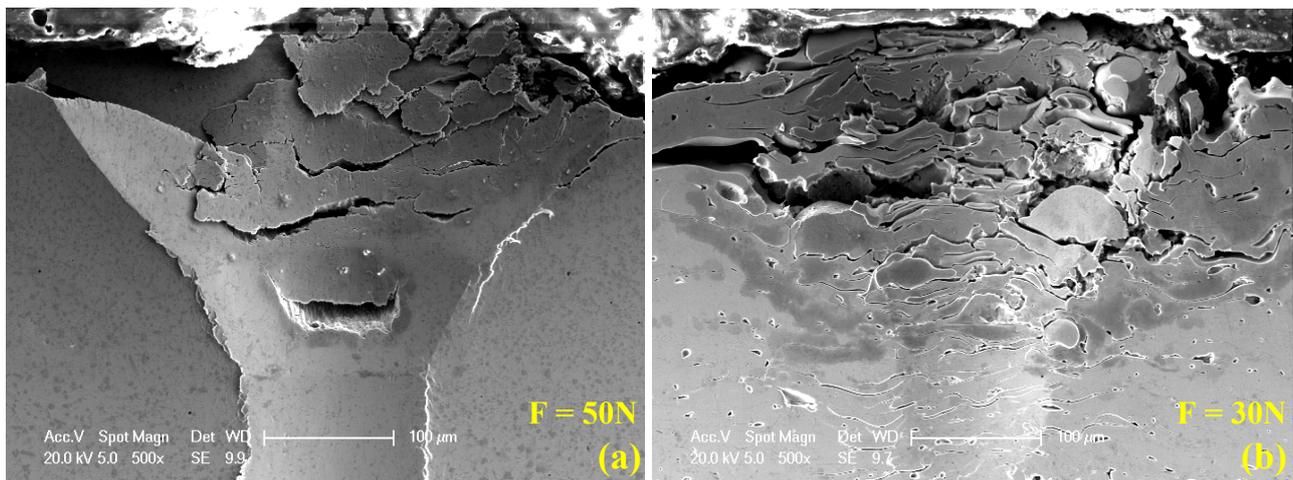


Figure v-3 - Cône projeté après essai de rayure sur un dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ* ($D = 1250 \text{ W/mm}^2$) ($F = 50 \text{ N}$) (a) et par projection thermique ($F = 30 \text{ N}$) (b).

A la suite de cette comparaison de cohésion, il reste à déterminer l'adhérence des échantillons par cette méthode.

5.1.2.2. Estimation de l'adhérence des dépôts

Comme dans le cas de la cohésion, l'évolution de l'aire de l'autre cône projeté, A_d , augmente avec la charge appliquée. De meilleurs résultats sont observés pour les échantillons traités par laser en raison des valeurs plus faibles de A_d (Figure v-4). Cependant, contrairement à la cohésion des dépôts, les résultats montrent une différence nette entre d'une part les dépôts de NiCrBSi (réalisés par projection plasma) et de chrome dur et d'autre part tous les dépôts traités par laser. En effet, dans le premier cas, l'aire des cônes projetés est toujours supérieure à celle des dépôts laser, ce qui est conforme aux essais réalisés par plot-collé (§ 5.1.1.). Cependant les essais ne permettent pas de différencier les dépôts laser de densité d'énergie différente.

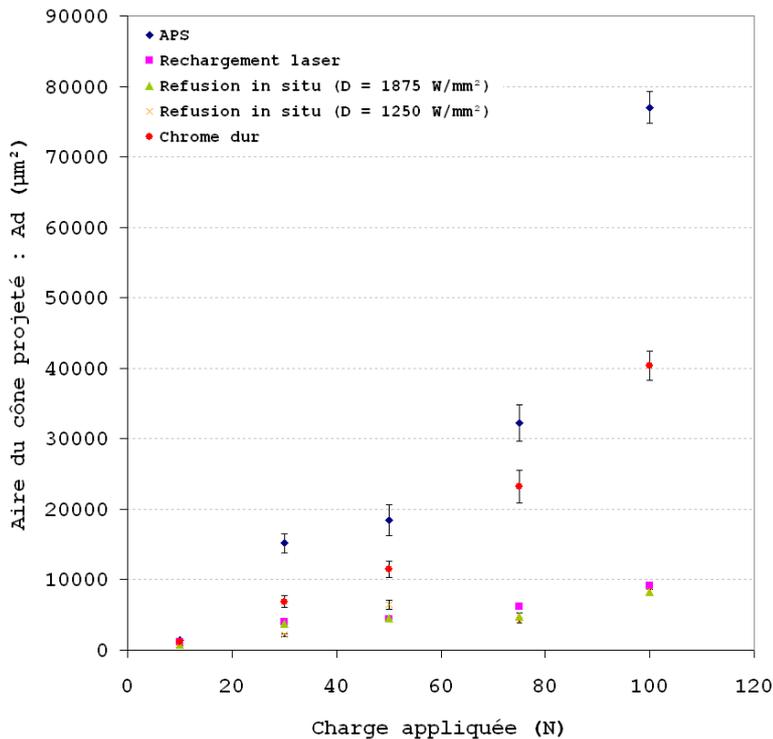


Figure v-4 - Evolution de l'aire du cône projeté en fonction de la charge appliquée (essai relatif à l'adhérence des dépôts).

Après avoir caractérisé la ténacité des dépôts il reste donc à étudier de plus près l'interface dépôt / substrat. En effet, s'il n'y a pratiquement aucune différence entre les échantillons traités par laser, c'est que la variation de A_d est trop faible. Ce phénomène est observé pour les échantillons refondus, même si la densité d'énergie laser utilisée est différente, ainsi que pour le dépôt réalisé par rechargement laser. Comme le montre la figure v-5, les premières fissures apparaissent à l'interface sur l'échantillon brut de projection et le dépôt de chrome dur pour une charge de 50 N. Il semble donc que la cohésion de ces revêtements soit plus importante que leur adhérence au substrat. Au contraire, aucune fissure interfaciale n'est observée sur les échantillons traités par laser, même pour des charges comprises entre 50 et 150 N, ce qui confirme que ces échantillons présentent une très forte adhérence, en raison de la liaison métallurgique entre ces dépôts et leur substrat. Ces résultats ont été observés quelle que soit la nature de l'indenteur utilisé pour l'essai de rayure (Vickers ou Rockwell). Enfin, pour de très fortes charges appliquées ($F > 120\text{N}$), des copeaux, issus du substrat sont formés (et arrachés) à l'interface et empêchent de distinguer l'aire du cône projeté (Figure v-5).

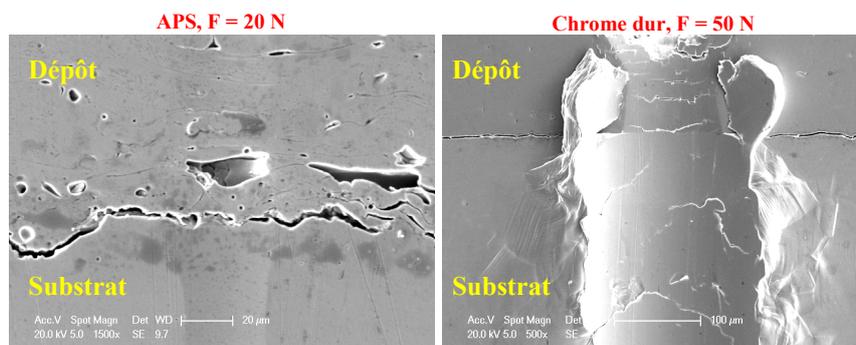


Figure v-5 - Suite.

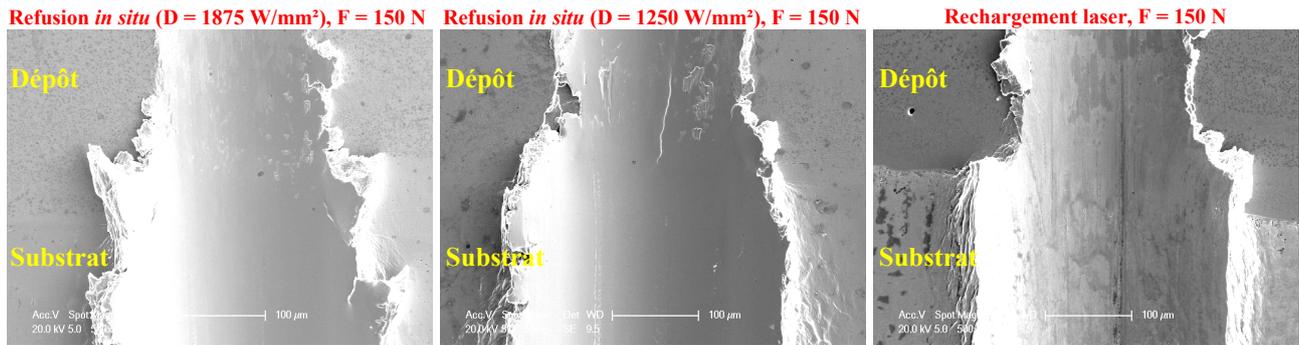


Figure v-5 - Interfaces dépôt/substrat après essais de rayure sur les différents échantillons.

Selon le test de caractérisation considéré, les résultats d'adhérence semblent étroitement liés à la cohésion de tous les échantillons. Les échantillons traités par laser présentent les meilleurs résultats, particulièrement pour une densité d'énergie laser élevée dans le cas de la cohésion. Mais ce deuxième test n'a pas permis de distinguer clairement les différences d'adhérence pour les échantillons traités par laser. Un troisième test a donc été envisagé pour les différencier et aussi étudier l'influence sur l'adhérence de la préparation préalable du substrat des dépôts refondus.

5.1.3. Tests par indentation interfaciale

L'indentation interfaciale a été choisie pour calculer plus précisément l'adhérence des différents échantillons traités par laser, cette dernière étant très élevée. Dans cet essai, l'indenteur, appliqué à l'interface substrat / dépôt, engendre une fissure semi-circulaire dont la longueur L dépend de la résistance interfaciale. Pour chaque interface, 10 indentations ont été réalisées et les longueurs de fissuration ont été mesurées par analyse d'images. Les résultats obtenus par cette méthode ne donnent pas de valeurs absolues, mais permettent de comparer des niveaux d'adhérence.

L'essai d'indentation interfaciale permet la détermination d'une valeur de ténacité à l'interface, qui peut être considérée comme un paramètre intrinsèque représentant l'adhérence [V-2]. La figure v-6 présente les résultats pour différents échantillons calculés avec l'équation (II-7) (Chapitre 2). Lors de l'essai des efforts sont induits par l'indentation : la charge appliquée permet l'amorçage de fissures. Comme le montre la figure v-6, les meilleurs résultats sont obtenus avec les dépôts laser, par rapport au dépôt de NiCrBSi brut de projection et au dépôt de chrome dur. Les dépôts traités par laser sont donc plus résistants à la fissuration à l'interface, ce qui peut être lié à leurs liaisons métallurgiques.

En imposant une fissure à l'interface, la présence de contraintes résiduelles peut être une conséquence. Il est alors concevable que la réduction ou la suppression des contraintes résiduelles à l'interface - cas des échantillons traités par laser - puisse sérieusement augmenter l'adhérence des dépôts. La charge critique F_c peut être déterminée à partir des variations de la profondeur de pénétration ou de la force tangentielle de friction entre l'échantillon et l'extrémité de l'indenteur Vickers. Elle est beaucoup plus élevée dans le cas des échantillons traités par laser, comprise entre 140 N et 150 N, par rapport aux valeurs de 47,7 N et 88,4 N respectivement mesurées pour l'échantillon déposé par APS et le dépôt de chrome dur. Cependant, il est difficile d'exprimer l'adhérence du système revêtement / substrat de manière quantitative car la charge critique dépend de plusieurs paramètres liés aux conditions d'essai.

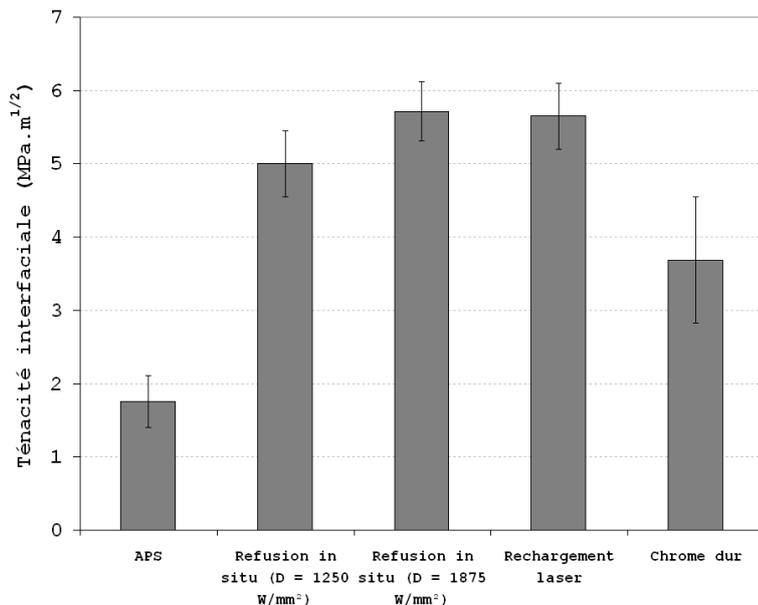


Figure v-6 - Ténacité interfaciale des différents échantillons.

Les charges critiques plus élevées des échantillons traités par laser sont liées en particulier à la liaison métallurgique entre dépôt et substrat. Elles dépendent de la densité d'énergie laser appliquée pour refondre les dépôts. Contrairement au test par plot-collé (où la limite de la colle était atteinte), et à l'essai de rayure (où les fortes charges appliquées déformaient principalement le substrat qui venait recouvrir - par un effet de beurrage - l'interface des dépôts), l'essai très localisé d'indentation interfaciale permet cette mise en évidence. En effet, dans le cas spécifique de l'échantillon refondu à $D = 1250 \text{ W/mm}^2$, l'énergie dispensée ne suffit pas à homogénéiser le bain jusqu'au niveau de l'interface. Un apport thermique plus important ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$) peut alors permettre de mieux homogénéiser le bain et donc de mieux refondre le dépôt (comme dans le cas du rechargement laser).

Dans ces conditions, il est possible d'évaluer l'influence de l'état de surface du substrat des dépôts refondus sur leur adhérence, à savoir quel est l'effet d'une préparation conventionnelle (dégraissage + sablage) par rapport à une surface non préparée. Les résultats, reportés dans le tableau v-2, sont très proches ($\sim 10\%$ de différence, sans considérer l'incertitude), avec un avantage pour la préparation conventionnelle. Il est à noter toutefois que la surface non traitée donne un meilleur résultat que le dépôt refondu avec une densité d'énergie laser de 1250 W/mm^2 .

Tableau v-2 - Ténacités à l'interface de deux dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser *in situ* ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$) en fonction de la préparation de surface (moyenne obtenue à partir de 20 mesures valides).

	Avec dégraissage et sablage du substrat	Sans dégraissage et sablage du substrat
K (MPa.m ^{1/2})	$5,7 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,5$

La figure v-7 présente les valeurs de la charge critique appliquée (F_c) et la longueur de la fissure observée à l'interface (a). La ligne définie comme la dureté apparente correspond à l'évolution de la demi-largeur de l'empreinte de la diagonale de l'indenteur (la dureté, notée d sur cette figure) avec la charge d'indentation. Les valeurs de F_c et a , utilisées pour déterminer K , sont très proches, ce qui laisse envisager que la puissance du laser prend le pas sur la préparation de surface pour permettre la bonne adhérence des dépôts refondus, comme dans le cas du rechargement laser. Dans les deux cas, les valeurs des charges critiques sont très élevées, ce qui démontre la très forte adhérence des dépôts traités par laser, du fait de la liaison métallurgique. La taille de la fissure observée à l'interface reste du même ordre de grandeur. Ainsi, le procédé de

refusion laser *in situ* peut tout à fait être réalisé sans préparation initiale de la surface, ce qui représente tout à la fois un gain de temps, un gain économique et un gain environnemental (Chapitre 3).

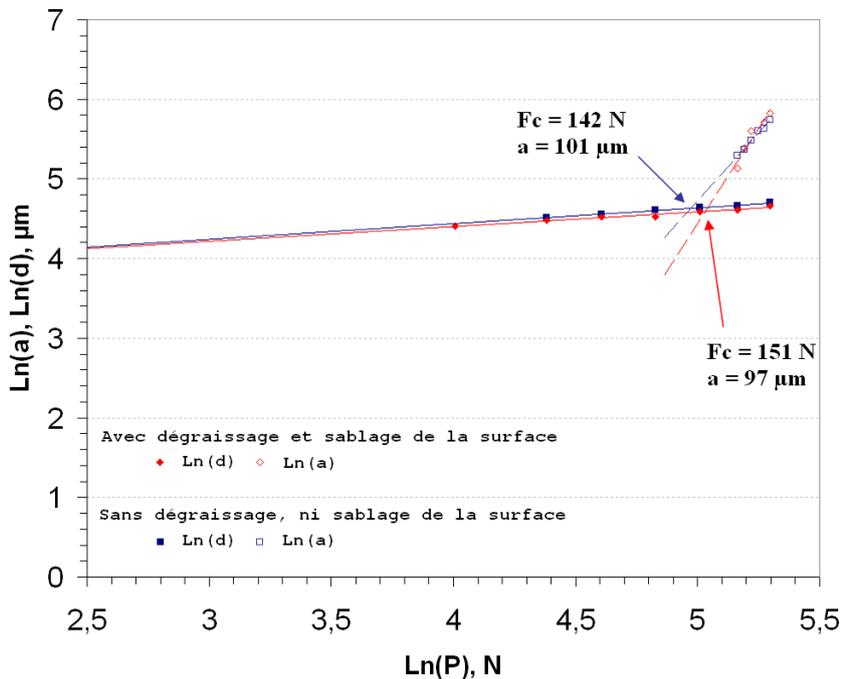


Figure v-7 - Evolution de la longueur moyenne de la fissure mesurée à l'interface en fonction de la charge d'indentation appliquée.

Les trois méthodes appliquées pour déterminer l'adhérence des dépôts ont mis en évidence de meilleurs résultats pour les dépôts traités par rechargement laser et/ou par refusion laser *in situ* (avec de meilleurs résultats pour une densité d'énergie laser élevée), grâce à la présence d'une liaison métallurgique à l'interface. La fusion du substrat améliore nettement l'adhérence, ce qui peut permettre de substituer les phases de dégraissage et de sablage, sans perte d'adhérence. Plus particulièrement, le procédé de refusion *in situ* offre de meilleurs résultats par rapport à un dépôt brut de projection et à un dépôt de chrome dur électrolytique.

Des conclusions similaires ont pu être observées pour la cohésion des dépôts. Cependant d'autres propriétés mécaniques sont à déterminer avant d'analyser le comportement à l'usure des différents échantillons.

5.2. Propriétés mécaniques des revêtements étudiés

5.2.1. Ténacité des dépôts

La création et la propagation des fissures dans les revêtements précédemment étudiés sont intimement liées aux valeurs de ténacité, évaluées par indentation, présentées dans le tableau v-3.

Ces résultats montrent que le dépôt de chrome dur est le plus apte à propager des fissures, vraisemblablement par sa grande dureté. En revanche, il est impossible de déterminer sa ténacité en surface en raison du réseau de microfissures qui facilite fortement la propagation des fissures. Les dépôts traités par laser (rechargement laser et refusion laser *in situ*), avec une structure dendritique

dense, présentent une ténacité légèrement supérieure à celle des dépôts bruts de projection à structure lamellaire, mais cette augmentation reste faible. La faible cohésion entre lamelles est en effet un chemin préférentiel à la propagation de fissures, encore plus marqué lorsque l'indentation est réalisée en surface. Ce phénomène peut être renforcé par la présence entre les lamelles d'inclusions d'oxydes, très durs et très fragiles, dues à l'oxydation des particules en vol dans le plasma. Concernant les dépôts traités par refusion laser, cette oxydation est très limitée mais pas totalement supprimée, ce qui explique une faible augmentation de leur ténacité.

Tableau v-3 - Ténacités des différents échantillons.

	Ténacité en surface (MPa.m ^{1/2})	Ténacité sur une coupe métallographique (MPa.m ^{1/2})
NiCrBSi (APS)	5,9 ± 0,2	5,3 ± 0,1
NiCrBSi (Rechargement laser)	10,2 ± 0,9	10,0 ± 0,9
NiCrBSi (Refusion laser <i>in situ</i> , D = 1875 W/mm ²)	9,9 ± 0,8	9,6 ± 0,8
NiCrBSi (Refusion laser <i>in situ</i> , D = 1250 W/mm ²)	12,2 ± 0,9	12,4 ± 0,9
Chrome dur	-	4,5 ± 0,7

Les valeurs de ténacité des dépôts bruts de projection sont plus élevées lorsqu'elles sont mesurées en surface du revêtement plutôt que sur une section du dépôt. En effet, en surface, les particules projetées viennent s'écraser en offrant une dimension plus importante, limitant les zones propices à propager des fissures alors que celles-ci sont favorisées en coupe, où se superposent les lamelles de façon approximative. Dans le cas des dépôts traités par laser, les résultats sont similaires quelle que soit l'orientation considérée, ce qui démontre la très bonne homogénéité de ces dépôts. Ainsi les dépôts traités par laser présentent de bonnes valeurs de ténacité, limitant la propagation de fissures. Ce paramètre est directement relié à la dureté des échantillons, qui est étudiée dans la partie suivante.

5.2.2. Estimation de la dureté et du module d'élasticité des dépôts par microindentation

Les techniques d'indentation sont des méthodes attractives pour mesurer la dureté et les constantes élastiques des matériaux. Leurs avantages résident dans l'obtention de résultats faciles à exploiter après un temps réduit de préparation des échantillons. Ces techniques sont particulièrement bien adaptées dans le cas d'alliages métalliques où la préparation des échantillons pour d'autres tests de mesure des déformations élasto-plastiques est généralement un travail long et coûteux.

5.2.2.1. Microdureté des dépôts

Des essais conventionnels de microdureté, avec une pointe Vickers, ont été réalisés sur différents échantillons. Les résultats sont reportés dans le tableau v-4.

Tableau v-4 - Microduretés Vickers et Knoop des échantillons (moyennes et écart-types obtenus avec 20 mesures valides dans les deux cas).

	Hv ₁₀₀ (kgf/mm ²)	HK (MPa)
NiCrBSi (APS)	724 ± 46	4972 ± 73
NiCrBSi (Rechargement laser)	848 ± 68	7476 ± 102
NiCrBSi (Refusion laser <i>in situ</i> , D = 1875 W/mm ²)	837 ± 75	7312 ± 98
NiCrBSi (Refusion laser <i>in situ</i> , D = 1250 W/mm ²)	812 ± 82	6907 ± 113
Chrome dur	920 ± 24	6176 ± 124

Le dépôt de chrome dur présente une dureté Vickers élevée (920 Hv_{100}), conformément à ce qui peut être trouvé dans la littérature (des valeurs plus élevées peuvent être néanmoins obtenues en adaptant les paramètres des bains). Les valeurs atteintes par l'alliage NiCrBSi refondu sont du même ordre de grandeur, mais un peu moins élevées (812 à 837 Hv_{100}). Il est intéressant de constater que la refusion augmente significativement la dureté du dépôt brut APS (724 Hv_{100}) en se rapprochant de la valeur du dépôt obtenu par rechargement laser (848 Hv_{100}).

Les valeurs de microdureté Knoop sont également présentées dans le tableau v-4. Ces mesures ont été effectuées perpendiculairement à la direction de projection. Les conclusions rejoignent celles des essais Vickers, à l'exception du dépôt de chrome dur qui ne présente pas la plus grande dureté Knoop. L'essai de dureté Knoop est en effet fortement relié à la cohésion des dépôts : le réseau de microfissures du dépôt électrolytique lui confère une cohésion relativement faible, surtout par rapport aux échantillons traités par laser. Le meilleur résultat correspond au dépôt obtenu par rechargement laser et le plus faible à la structure lamellaire du dépôt brut de projection, dont la cohésion est encore plus faible que celle du chrome dur. Le réseau de pores y est particulièrement développé (le calcul du taux de porosité par analyse d'images a d'ailleurs indiqué un taux de porosité totale de $(4,2 \pm 0,4)\%$ pour ces dépôts bruts de projection).

En fonction de la densité d'énergie laser, les dépôts refondus *in situ* présentent une augmentation de dureté comprise entre 28 et 34% (sans tenir compte des incertitudes) par rapport aux dépôts bruts de projection. Pour 1875 W/mm^2 , la dureté est supérieure, le gain de cohésion pouvant correspondre à une meilleure répartition des précipités de CrB dans le dépôt plus dense où le brassage obtenu lors de la refusion fait disparaître les porosités. Les propriétés élastiques d'un matériau dépendent principalement de la température et de paramètres microstructuraux tels que le taux de porosité, la taille des grains et la nature des phases présentes en son sein. A partir des mesures de duretés Knoop, le module d'élasticité apparent (E_c) des différents revêtements peut également être estimé, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

5.2.2.2. Module d'élasticité par la relation de Marshall

La figure v-8 représente les évolutions de la dureté Knoop et du module d'élasticité apparent (E_c) des différents échantillons. Les modules d'Young apparent des revêtements refondus *in situ* restent proches en fonction de la densité d'énergie laser appliquée, et également proches de celui de NiCrBSi obtenu par rechargement laser. En revanche, celui du dépôt brut de projection est plus faible, dû à l'hétérogénéité de sa microstructure (porosités, microfissures...). Il a été démontré que le module d'élasticité apparent mesuré par indentation perpendiculairement à la surface du revêtement pouvait être la moitié de celui mesuré parallèlement à la surface [V-3].

Cependant, une limitation due au mode de calcul doit être ici considérée. Le module d'Young apparent a été calculé à partir des résultats de microdureté Knoop, et obtenu par la relation de Marshall [V-4]. Or, ce modèle repose sur l'hypothèse d'un matériau isotrope. La valeur obtenue donne donc essentiellement un ordre de grandeur. C'est pourquoi, en première approximation, le module d'Young apparent des dépôts bruts de projection peut être considéré comme beaucoup plus proche de celui des revêtements refondus *in situ*, si ce n'est du même ordre de grandeur, d'autant plus que la nature chimique de ces dépôts est rigoureusement la même.

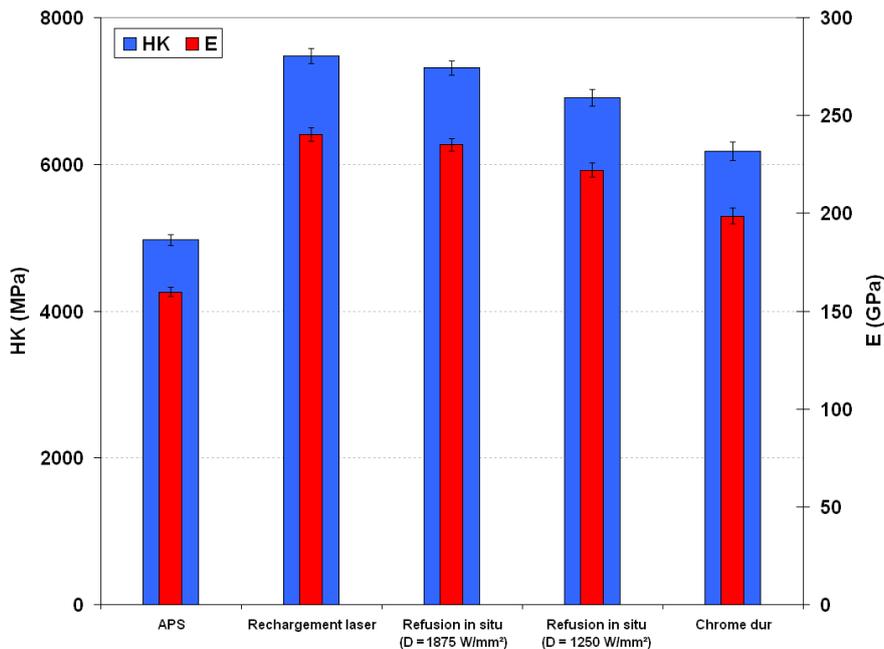


Figure v-8 - Dureté Knoop et module d'Young apparent (E_c) d'un dépôt de NiCrBSi - réalisé par rechargement laser, projection APS et refusion laser *in situ* ($1250 < D$ (W/mm²) < 1875) - et d'un dépôt de chrome dur (moyennes et écart-types obtenus avec 20 mesures valides).

La comparaison directe entre les dépôts refondus et le dépôt de chrome dur n'est donc peut-être pas tout à fait pertinente avec ce moyen de caractérisation. La microindentation est un outil des plus adaptés pour déterminer la dureté des échantillons, mais l'application du modèle de Marshall a surtout permis de définir le module d'élasticité apparent des dépôts traités par laser. Cependant, ces données ont besoin d'être confirmées par d'autres techniques pour être validées.

5.2.3. Détermination de la dureté et du module d'élasticité des dépôts par nanoindentation

Dans un second temps, des essais de nanoindentation ont été conduits pour déterminer les propriétés élastiques intrinsèques des différents revêtements. L'objectif est d'obtenir ces caractéristiques en limitant toute influence liée à la morphologie et à l'architecture des dépôts.

La nanoindentation, méthode instrumentée, offre beaucoup plus d'informations sur les dépôts que les méthodes conventionnelles d'indentation Vickers et/ou Knoop. Cette technique consiste en une décharge élastique d'une indentation élasto-plastique. Bien que la gamme des charges appliquées soit faible, les résultats apportent des informations plus précises par rapport aux propriétés mécaniques des dépôts (module d'élasticité, pression moyenne de contact, mode de déformation plastique ou élastique, fluage...). De plus, sur des matériaux aux structures hétérogènes, comme les dépôts de NiCrBSi réalisés par projection thermique ou traités par laser, il est possible de réaliser des indentations très localisées pour estimer le comportement mécanique de certaines phases.

5.2.3.1. Comparaison des dépôts de NiCrBSi avec le chrome dur

Pour estimer les propriétés mécaniques des échantillons, comme la pression moyenne de contact, uniquement reliée à la dureté des dépôts [V-5] et le module d'élasticité intrinsèque (E_b), des essais de nanoindentation ont été effectués pour des charges comprises entre 7,5 et 30 mN. La figure v-9 montre deux courbes charge - déplacement obtenues sur des zones denses de dépôts non traités (APS) et traités par refusion laser *in situ*. La profondeur de pénétration résiduelle, notée h_r

sur la figure au niveau de la phase de décharge, indique la capacité des dépôts à accumuler de la déformation plastique pour une certaine charge. Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour le dépôt brut de projection. Par ailleurs, cette figure v-9 permet de justifier le choix du modèle utilisé pour le calcul de la dureté et du module d'élasticité des échantillons. En effet, W_p désignant le taux de déformation plastique et W_t représentant la somme des taux de déformation élastique W_e et plastique W_p (Figure v-10) le rapport R (égal à W_p/W_t) est toujours largement supérieur à 10%, ce qui indique que toutes les indentations considérées ne sont que de type élasto-plastique. Le modèle d'Oliver et Pharr est alors beaucoup plus adapté que le modèle de Hertz [V-6].

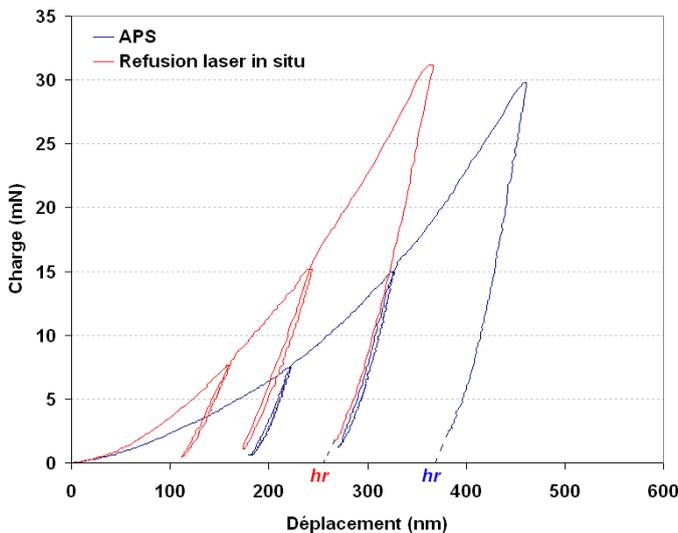


Figure v-9 - Courbes charge - déplacement typiques, obtenues avec une charge de 30 mN, avec un indenteur Berkovich, sur les dépôts bruts de projection et refondus *in situ* ($D = 1875\text{W}/\text{mm}^2$).

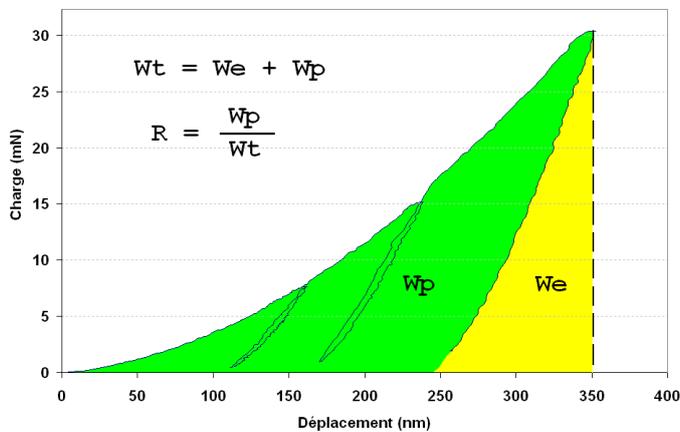


Figure v-10 - Schéma illustrant la détermination du rapport entre le taux de déformation plastique W_p et W_t , somme du taux de déformation élastique W_e et du taux de déformation plastique W_p , à partir d'une courbe charge - déplacement ($F = 30\text{mN}$).

Ces courbes mettent en évidence que les dépôts traités par laser sont beaucoup plus durs que les dépôts non traités. Une première explication pourrait être apportée par la différence microstructurale. Ce constat est conforté de plus en extrapolant le module d'Young intrinsèque et la valeur de pression moyenne de contact des dépôts, à partir de ces courbes (Figure v-11). Pour les échantillons bruts de projection, les zones poreuses ont été évitées. Lors de l'enregistrement de la courbe charge - déplacement, il est en effet facile de remarquer la présence d'une porosité: la profondeur de pénétration augmente brusquement, sans augmentation correspondante de la charge (formation d'un palier). Ces résultats ont alors été ignorés dans la statistique.

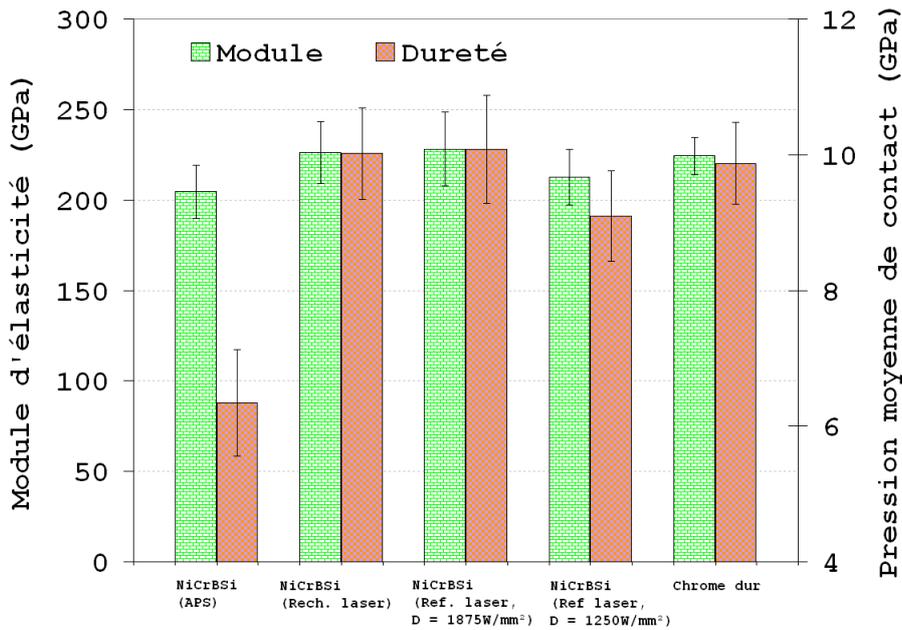


Figure v-11 - Histogramme représentant les résultats de nanoindentation pour les différents échantillons obtenus sous une charge de 30 mN, avec une pointe de type Berkovich.

Quelle que soit la densité d'énergie d'irradiation laser, le module d'Young des dépôts projetés et ceux refondus au laser sont du même ordre de grandeur, avec des valeurs proches de 225 GPa pour le matériau brut. En revanche la dureté montre une évolution plus prononcée. Les résultats montrent clairement que les dépôts traités par laser (rechargement et refusion laser *in situ*) ont une meilleure dureté que les dépôts bruts de projection. Leurs structures plus fines et leurs densités plus élevées pourraient permettre une première explication. La dureté et le module d'élasticité des dépôts réalisés par projection thermique dépendent généralement de la charge d'indentation. Cela est dû à l'hétérogénéité des structures. Lors de la fusion de l'alliage de NiCrBSi, les gradients de température très importants entraînent la solidification de nouvelles microstructures plus fines, où l'apparition de phases métastables, peut améliorer la résistance à l'usure par une augmentation de la dureté [V-7]. En outre, les résultats obtenus en refusion laser *in situ* sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par rechargement laser. Dans les deux cas, la dureté et le module d'élasticité des dépôts sont meilleurs que ceux des dépôts de chrome dur, avec une légère amélioration pour les dépôts réalisés par refusion laser. La répartition différente des précipités de CrB et des carbures dans la matrice métallique pourrait justifier ce phénomène.

Contrairement à ce qui a pu être déterminé dans le cas du module d'Young *apparent*, les valeurs des modules d'élasticité de l'alliage de NiCrBSi sont du même ordre de grandeur et les échantillons traités par laser présentent les mêmes propriétés élastiques que les échantillons réalisés par projection plasma. En d'autres termes, la refusion laser *in situ* conduit, en première approximation, à l'obtention d'une structure dendritique offrant la même élasticité que les lamelles des dépôts projetés. Cette considération peut sembler normale, d'autant que ces trois échantillons ont la même composition chimique (NiCrBSi). Ce résultat correspond à l'effet des pores et des microfissures sur la cohésion du revêtement plasma à la microstructure fortement anisotropique. Cette hétérogénéité est responsable de la diminution de la valeur moyenne du module d'Young *apparent* par rapport à la valeur moyenne du module d'Young *intrinsèque* du matériau brut de projection. L'anisotropie structurelle induit en revanche des valeurs différentes suivant l'orientation considérée. Le module d'Young mesuré par nanoindentation perpendiculairement à la surface des dépôts peut être la moitié de celui mesuré parallèlement à la surface [V-3]. Il est donc possible de conclure à une augmentation des propriétés élastiques dues au procédé hybride de refusion *in situ*.

En effet, l'aire traitée par nanoindentation (environ $1 \mu\text{m}^2$) est bien inférieure à la section transversale du dépôt analysé, (environ $750 \mu\text{m}^2$). En outre, tous les échantillons refondus présentent une structure plus fine et une densité plus élevée que le dépôt APS, ($8,23 \text{ g/cm}^3$ au lieu de $6,64 \text{ g/cm}^3$). En appliquant le traitement hybride, les échantillons refondus ont des structures semblables, quels que soient les paramètres appliqués, avec présence de précipités de borures de chrome dans une matrice base nickel. Seule la taille de ces précipités évolue selon les paramètres de refusion, ce qui laisse penser que ces précipités gouvernent les propriétés mécaniques des différents échantillons refondus.

La comparaison directe entre les échantillons réalisés par refusion laser *in situ* démontre ainsi que la dureté du dépôt augmente avec la densité d'énergie laser. Dans une moindre mesure, les mêmes observations sont faites avec l'évolution du module d'élasticité intrinsèque. À des densités d'énergie laser plus élevées, les échantillons présentent de meilleures propriétés mécaniques, probablement grâce à une meilleure homogénéisation du dépôt lors de sa réalisation et une réduction des contraintes résiduelles. En outre, avec une grande densité d'énergie laser, les propriétés mécaniques du dépôt de NiCrBSi sont légèrement meilleures que celles du chrome dur.

5.2.3.2. Influence de l'ajout de particules céramiques réfractaires WC

L'ajout de particules de WC dans les dépôts de NiCrBSi peut avantageusement augmenter leurs propriétés mécaniques. La figure v-12 présente la dureté des échantillons pris en coupe, avec différents pourcentages massiques de WC. Comme il pouvait être envisagé, la dureté des dépôts augmente proportionnellement avec le pourcentage massique de WC contenu dans la poudre projetée. A partir de 25% en masse de WC dans le dépôt, les duretés atteintes sont importantes par rapport au dépôt NiCrBSi brut. Enfin, pour tous les échantillons, les duretés déterminées dans les dépôts sont homogènes, quelle que soit la distance par rapport au substrat.

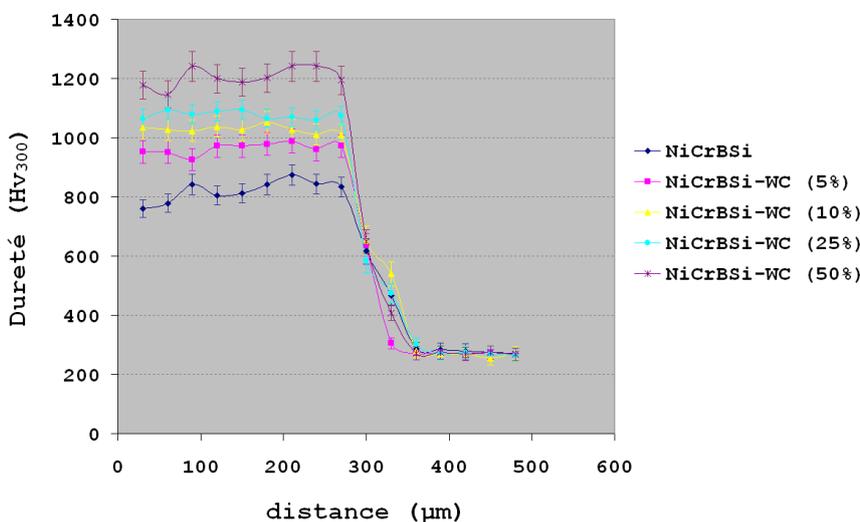


Figure v-12 - Microduretés des différents échantillons composites réalisés sur des coupes transversales.

Les essais de nanoindentation instrumentée révèlent également la grande dureté des dépôts. La dureté suit une évolution quasi linéaire en fonction du pourcentage massique de WC présent dans les dépôts (Figure V-13). En revanche, les modules d'élasticité présentent une évolution moins prononcée. Pour NiCrBSi, NiCrBSi-WC (5%) et NiCrBSi-WC (10%), les modules sont même similaires. Ce n'est qu'à partir de 25% en masse de WC dans le dépôt que E_b augmente clairement. Ceci peut s'expliquer de différentes façons. Il a été en effet remarqué qu'à partir de 25% en masse de WC dans le dépôt, la présence de précipités de W est accrue (Chapitre 4). Les indentations étant

réalisées avec un espacement de 50 μm , la probabilité de venir indenter sur un précipité est plus élevée. Le module d'élasticité de la matrice évoluant peu, c'est bien l'ajout de WC qui augmente les propriétés mécaniques des échantillons.

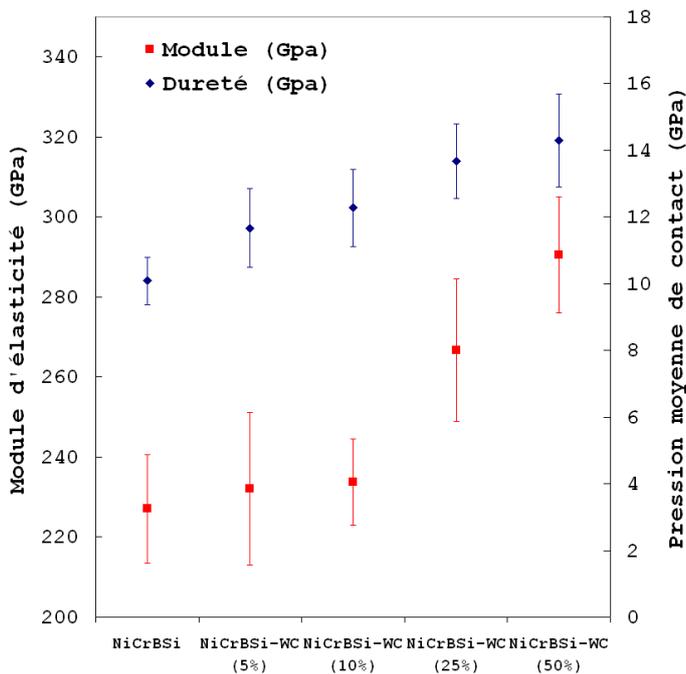


Figure V-13 - Evolution du module d'élasticité et de la pression moyenne de contact des différents échantillons obtenue par nanoindentation instrumentée, avec une pointe Berkovich, à 30 mN.

Ainsi, les dépôts traités par laser ont montré des propriétés mécaniques élevées, comparables au chrome dur dans le cas du rechargement laser et de la refusion laser *in situ* ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$). Ces résultats semblent prometteurs pour la résistance au frottement de ces dépôts, ce qui est étudié par la suite.

5.3. Résistance au frottement des dépôts

Dans un problème de frottement, la question du contact initial est essentielle. Hertz a étudié le contact d'un poinçon rigide sphérique sur un corps élastique [V-8]. Il a déterminé le rayon de contact et l'enfoncement du poinçon en fonction de la charge appliquée, du rayon du poinçon et des propriétés mécaniques du corps élastique. Cette théorie de la mécanique du contact est admise bien qu'elle ne tienne pas compte des phénomènes d'adhésion, mais seulement du module d'élasticité et du coefficient de Poisson des corps frottants. La théorie de Hertz indique la répartition des contraintes de cisaillement en sous-couche.

He *et al.* [V-9] ont mis en évidence que le frottement idéal n'existe pas en pratique. En effet, la présence des contaminants mobiles (graisses, poussières...) suffit à retrouver du frottement sur des surfaces incommensurables. Il faut prendre en compte les « impuretés ». L'aire réelle de contact est proportionnelle à la force d'appui et indépendante de la dimension des solides en contact [V-10].

5.3.1. Essais de frottement

Dans cette thèse, tous les essais de frottement sont réalisés à sec ($T \sim 23^{\circ}\text{C}$; humidité relative voisine de 30%). Bien que l'utilisation d'un lubrifiant permette d'éviter le frottement solide, elle n'empêche pas le contact direct. L'utilisation de traitements de surface peut donc être une bonne solution pour assurer la durabilité et la robustesse des contacts. Différents phénomènes accompagnent néanmoins le frottement, en particulier l'usure. Il n'y a pas en théorie de relation intrinsèque entre le coefficient de frottement et la résistance à l'usure : l'usure est un phénomène complexe aux multiples variables et le coefficient de frottement n'est pas une donnée absolue suivant un couple de matériaux. Un accord se dégage sur les différentes classes d'usures selon le processus de détachement des particules. Ce classement est purement descriptif et ne permet pas d'expliquer tout le processus de l'usure.

Le mécanisme le plus classique rencontré avec les métaux est l'adhésion. Les surfaces obtenues après un polissage présente des aspérités. La rencontre de ces aspérités sous l'action des forces exercées sur les deux premiers corps provoque une soudure, qui correspond à la première phase de l'adhésion. Ensuite, le déplacement conduit à la déformation du matériau au voisinage des zones en contact, puis l'arrachement du matériau le moins résistant est observé. Ce dernier reste collé sur la surface antagoniste et s'élimine éventuellement par la suite. Mais d'autres mécanismes peuvent être rencontrés, comme l'abrasion ou la fatigue.

L'usure par abrasion, qui se manifeste principalement par un effet labouré ou un arrachement de particules, est un processus d'usure par déplacement et/ou enlèvement de matière de la surface frottante sous l'action d'aspérités dures. Elle se caractérise par la présence dans le contact d'un état de surface rugueux ou par pénétration dans le matériau le plus tendre de particules dures provenant des débris d'usure du contact ou liée à la pollution du milieu [V-11]. Ce mécanisme de dégradation qui fait intervenir dans les premiers instants uniquement les corps antagonistes, devient rapidement une usure à trois corps [V-12].

L'usure par fatigue, qui peut se manifester par la présence de fissures, d'écailles ou de changements de structure métallurgique, est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques engendrées par le frottement. Ce phénomène peut se décomposer en plusieurs cycles. Tout d'abord, il y a augmentation de la densité des dislocations en surface, provoquant un écrouissage superficiel. Ensuite, l'énergie de frottement transmise à la surface du matériau a pour effet de redistribuer cette densité de dislocations en un réseau plus stable, principalement par glissement. Il existe alors un déséquilibre entre les contraintes internes. En surface, du fait d'une densité plus élevée de dislocations, des contraintes de compression sont générées alors qu'en sous-couches, la densité de dislocations étant moindre, des cavités se forment, favorisant la fissuration [V-12].

5.3.2. Etude de la résistance à l'usure des dépôts de chrome dur

5.3.2.1. Aspect général

De par leur excellente résistance à l'usure et à la corrosion, les dépôts électrolytiques de chrome dur sont utilisés dans beaucoup d'applications mécaniques, depuis très longtemps. Même si la résistance à l'usure de ces dépôts est bien connue [V-13], il est nécessaire de la présenter dans cette partie, car suivant les conditions d'analyse et les outils de caractérisation utilisés, les résultats peuvent varier. La figure v-14a présente le résultat d'un essai de frottement réalisé sur dépôt de chrome dur ($F = 2\text{N}$, $v = 50\text{ cm/s}$, bille 100Cr6). Il est possible de constater que le coefficient de

frottement commence par augmenter rapidement au tout début de l'essai, avant que sa valeur décroisse, et finisse par se stabiliser. Comme la littérature le laisse supposer, un phénomène de rodage, qui correspond à la mise en conformité de la topographie des surfaces en contact, est observé en tout début d'essai [V-14].

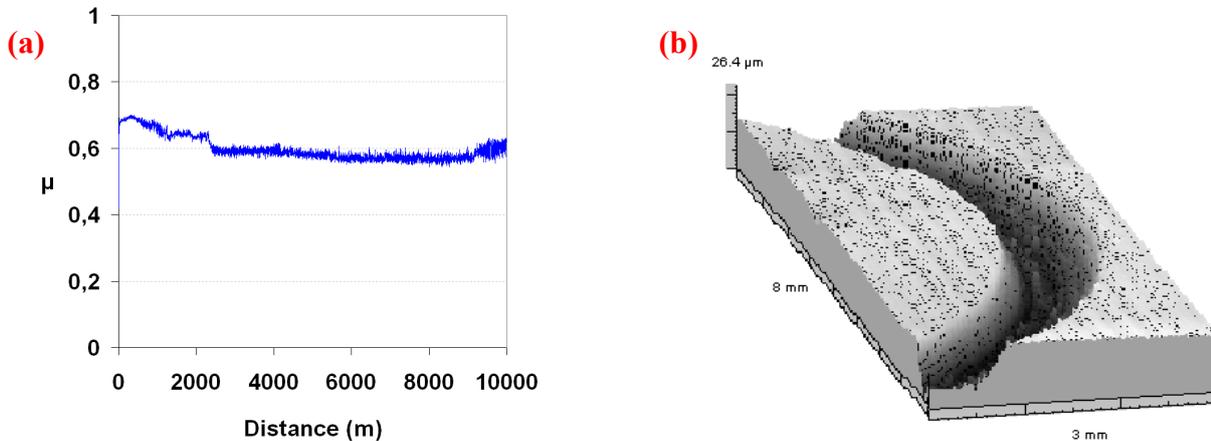


Figure v-14 - Courbe de frottement obtenue à partir d'un essai pion disque pour un dépôt de chrome dur ($F = 2N$, $v = 50 \text{ cm/s}$, bille 100Cr6) (a) et vue du sillon correspondant par profilométrie confocale (b).

Après cette période de rodage, où le coefficient de frottement augmente rapidement, jusqu'à ce que tous les débris superficiels soient brisés, la valeur du coefficient de frottement diminue puis se stabilise à partir d'une distance parcourue par la bille d'environ 2000 m. Durant cette phase, entre 100 et 2000 m, une couche d'oxyde peut se former - du fait de l'effet thermique et de la nature des deux antagonistes - et jouer ensuite un rôle de lubrifiant solide lors de l'essai (la valeur de μ diminuant distinctement) [V-15]. Si l'effet observé sur la courbe de frottement ne montre pas de réduction drastique du coefficient de frottement, comme cela peut être observé avec des lubrifiants solides conventionnels, comme MoS_2 ou WS_2 , c'est que d'autres phénomènes sont susceptibles d'intervenir durant l'essai.

La fatigue peut en effet être un mécanisme d'usure du dépôt électrolytique de chrome dur en raison du réseau de microfissures caractéristique de cet échantillon [V-16]. Ce réseau de fissures peut retenir les débris oxydés (Figure v-15). En effet, cette figure met en évidence la présence d'un amas de débris dans une fissure et l'analyse chimique révèle qu'il s'agit principalement de fer et d'oxygène. L'amorçage des fissures peut être facilité par la microstructure spécifique du dépôt et leur propagation aisée conduit alors à un écaillage du dépôt (Figure v-16). Cette figure révèle en effet la présence d'écaillures dans le sillon, encore plus visibles sur les agrandissements. La structure microfissurée particulière du dépôt de chrome dur semble donc jouer un rôle lors de l'essai tribologique, et des phénomènes de transfert peuvent également intervenir avec notamment l'ouverture des fissures (faïençage). La morphologie des débris formés durant l'essai semble confirmer cette hypothèse, car leur dimension est importante (Figure v-16d).

Il est utile de rappeler que le coefficient de frottement d'un couple de matériaux n'est pas une donnée fixe mais une donnée complexe, qui peut (entre autres) être influencée par les rugosités, les duretés des différentes phases des matériaux, le rapport de dureté des deux corps frottants, la présence éventuelle d'un troisième corps. Dans le cas du frottement acier 100Cr6 sur le dépôt de chrome dur, il est possible que l'usure soit induite principalement par des mécanismes d'adhésion [V-17], ce qui pourrait alors s'interpréter par une augmentation du coefficient de frottement (à partir de 9000 m), traduisant un phénomène d'écaillage, dû au réseau de microfissures.

L'acier 100Cr6 est moins dur que le dépôt ($H_{\text{bille}} \sim 7 \text{ GPa}$ contre $H_{\text{dépôt}} \sim 10 \text{ GPa}$). Cependant, en considérant un mécanisme d'usure par fatigue, du fait de l'écaillage du sillon usé [V-16], les valeurs de taux d'usure sont alors élevées (Tableau v-5). A partir de 2000 m d'essai, le coefficient de frottement du couple chrome dur / acier 100Cr6 est relativement stable, et la valeur de μ est réduite par rapport au début de l'essai (Figure v-14a). Pour expliquer cela, une hypothèse peut alors être avancée. En effet, un régime mixte peut se former, dans lequel un film issu de l'oxydation des débris, peut se comporter comme un lubrifiant solide [V-15].

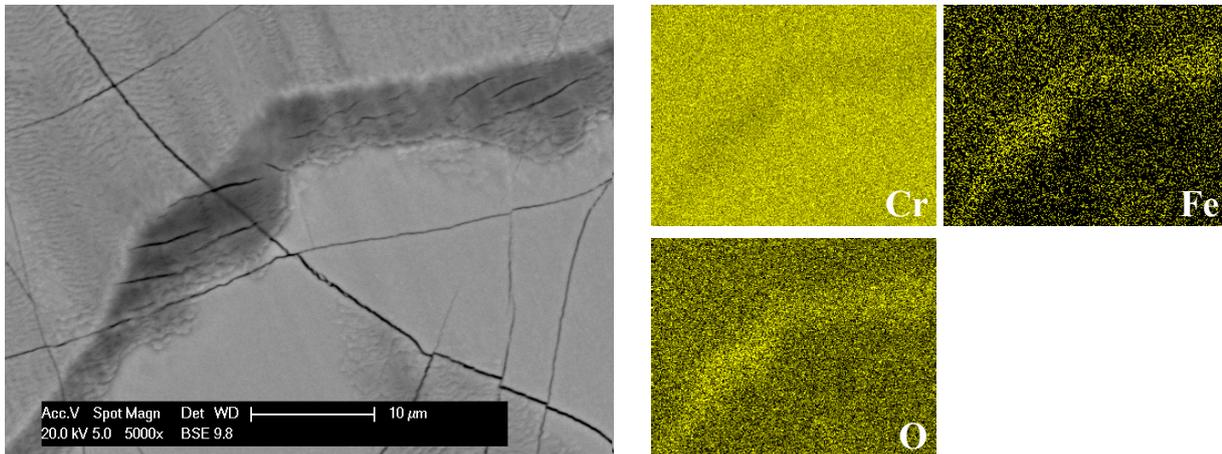


Figure v-15 - Analyse chimique réalisée sur une accumulation de débris dans la trace d'usure d'un dépôt de chrome dur.

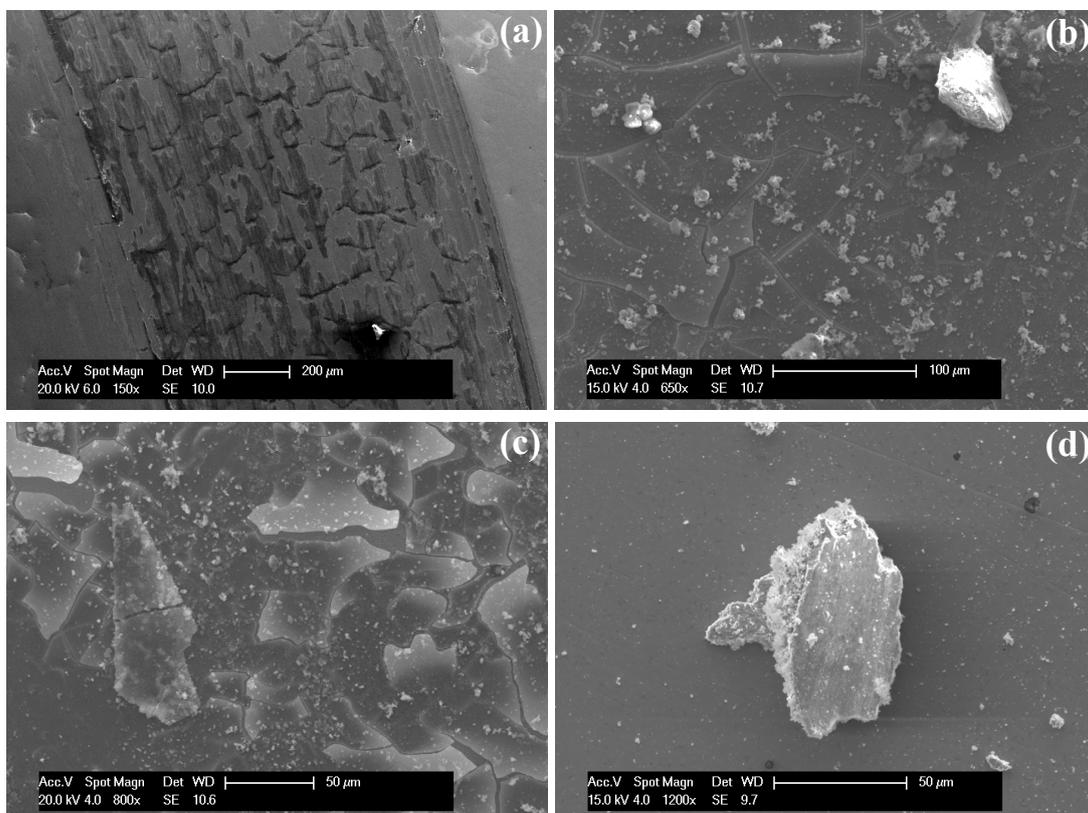


Figure v-16 - Sillon d'usure d'un dépôt de chrome dur après un essai tribologique sur une distance de 10 km (bille 100Cr6, $F = 2 \text{ N}$) par MEB : vue générale (a), agrandissements (b) et (c) et morphologie typique des débris observés (d).

Tableau v-5 - Taux d'usure des dépôts de chrome dur en fonction de la bille utilisée pour les essais ($d = 10\text{km}$, $F_N = 2\text{N}$, $v = 50\text{ cm/s}$).

Nature de la bille	K ($\text{mm}^3/\text{m.N}$)
100Cr6	$(1,65 \pm 0,08) \times 10^{-6}$
WC-Co	$(7,64 \pm 0,12) \times 10^{-6}$

La fatigue, mode de dégradation sévère, est encore plus prononcée lorsque la bille en contact avec le dépôt de chrome dur est plus dure (bille WC-Co), comme le montrent les résultats du tableau v-5. Avec cette bille en WC-Co ($H_{\text{bille}} \sim 15\text{ GPa}$), extrêmement résistante à l'abrasion, la dégradation du dépôt est apparue encore plus prononcée, toujours en raison des microfissures. L'aspect d'écaillage du dépôt s'est avéré plus marqué, ce qui se remarque sur la valeur des taux d'usure beaucoup plus importante (Tableau v-5).

5.3.2.2. Influence de la charge appliquée

Afin de pouvoir comparer rigoureusement les dépôts réalisés par voie sèche avec le dépôt de chrome dur électrolytique, il est nécessaire d'analyser l'influence de la charge et de la vitesse lors de l'essai tribologique sur la dégradation du dépôt de chrome dur. Ainsi, le tableau v-6 présente les taux d'usure en fonction de la charge appliquée durant un essai, et les rapports de ce taux d'usure, K , sur la charge, F . A faible charge, le taux d'usure semble quasiment proportionnel à la charge appliquée. En effet, jusqu'à 5 N, il est possible de définir un rapport à peu près constant entre le taux d'usure et la charge (Tableau v-6).

Tableau v-6 - Evolution du taux d'usure des dépôts de chrome dur en fonction de la charge appliquée ($d = 10\text{km}$, $v = 50\text{ cm/s}$, bille 100Cr6).

Charge, F (N)	Pression de contact (*) (MPa)	K ($\text{mm}^3/\text{m.N}$)	K / F (mm^3/m) ($\times 10^{-7}$)
1	653	$(0,83 \pm 0,11) \times 10^{-6}$	8,36
2	823	$(1,65 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	8,25
5	1117	$(4,21 \pm 0,14) \times 10^{-6}$	8,42
7	1249	$(6,71 \pm 0,18) \times 10^{-6}$	9,58
10	1407	$(12,63 \pm 0,26) \times 10^{-6}$	12,63

(*) : La pression de contact est déterminée par le modèle de Hertz

L'accroissement de la charge appliquée révèle ensuite une augmentation du taux d'usure. Les pressions de contact peuvent être estimées avec le modèle de Hertz. Ainsi, il est possible d'observer que pour de fortes pressions de contact, le taux d'usure du dépôt de chrome dur subit une augmentation sévère. Une pression de contact critique se manifeste pour ce dépôt : elle représente environ le dixième de la dureté, et correspond au stade où le rapport K/F n'est plus constant. A partir de cette pression critique, inférieure à la limite d'élasticité, la déformation plastique des aspérités accroît l'aire de contact et peut favoriser l'adhésion durant l'essai, car les deux antagonistes sont de nature métallique [V-11]. Des stries ont été observées sur le méplat formé sur la bille après application d'une charge de 10 N, ce qui indique un endommagement sévère de la bille (moins dure que le dépôt), avec enlèvement de matière. On constate une usure abrasive remarquable par un aspect de surface poli, profondément rainuré ou écaillé. Enfin, sous l'effet de l'augmentation de la charge appliquée, la détérioration des surfaces des deux corps se produit et l'usure devient plus prononcée en largeur comme en profondeur, principalement pour les plus fortes charges.

A mesure que la charge d'essai augmente, une tendance vers une transition dans le mode de dégradation semble possible. Pour de faibles charges, l'augmentation du coefficient de frottement peut être expliquée par la mise en place d'un mécanisme d'adhésion. Pour des charges plus élevées, la diminution observée de μ après le rodage initial peut être attribuée à l'écrasement des aspérités.

Puis l'agrégation des débris, due à la fragmentation des aspérités du contact, peut permettre la mise en place d'une usure à trois corps (d'autant plus prononcée par l'écaillage du dépôt). Le même mécanisme a été constaté lorsque la vitesse au cours d'un essai est plus faible. Cependant, la variation de la vitesse n'a pas montré de différences significatives des valeurs de taux d'usure.

Après avoir introduit le mode de dégradation du dépôt de chrome, l'étude des dépôts alternatifs potentiels réalisés par voie sèche peut être menée. Lorsque cela sera nécessaire, certains résultats seront cependant rappelés pour comparer les dépôts réalisés par voie sèche avec le chrome dur.

5.3.3. Etude de la résistance à l'usure des dépôts réalisés par rechargement laser et par projection thermique

L'étude bibliographique (Chapitre 1) a mis en évidence certains systèmes de remplacement possibles du chrome dur. Mais d'autres solutions peuvent être envisagées. Le choix d'un dépôt NiCrBSi peut également être une bonne solution pour alléger le poids d'un système mécanique, par rapport à WC-Co notamment.

5.3.3.1. Cas particulier de l'acier inoxydable austénitique

Parmi les solutions propres pour remplacer les dépôts de chrome dur, l'acier inoxydable austénitique de type AISI 316L déposé par rechargement laser ou par projection HVOF s'est révélé prometteur. Il a été démontré que la résistance à l'usure de ce matériau n'est pas exceptionnelle [V-18]. Mais cet alliage est souvent utilisé dans l'industrie agroalimentaire (secteur industriel utilisant également le chrome dur) pour sa résistance à la corrosion dans des milieux acides et dans les ambiances humides sur une large gamme de température. Pour les mêmes raisons, la présence de ces matériaux est également appréciée dans l'industrie nucléaire, en application sur les réacteurs [V-19]. Les différents dépôts de AISI 316L ont été étudiés avec des essais tribologiques de type pion disque ($d = 10\text{mm}$ et $v = 50\text{ cm/s}$, $F = 2\text{N}$). Puisque la résistance à l'usure n'est pas bonne, l'utilisation de billes de WC-Co lors des essais devait permettre d'éviter un grippage pour ces revêtements d'acier, qui peut être observé avec une bille de 100Cr6 [V-20].

La figure v-17 présente des sillons usés obtenus après un essai. Les résultats montrent, dans les deux cas, un comportement relativement endommagé pour les sillons et un phénomène de grippage semble intervenir, quelle que soit la technologie utilisée pour déposer l'acier. Les dommages présentés sur cette figure montrent une percée dans la couche, vraisemblablement formée à partir de l'oxydation du sillon (typique dans le cas d'un frottement entre deux corps métalliques non lubrifiés, en raison de l'effet de la température). Ce phénomène indique un début de transfert adhésif de matière et un aplanissement de la surface de l'échantillon. C'est la première phase représentative de l'établissement du grippage. Le modèle caractéristique montre des lignes continues (ou des stries) indiquant une ouverture de la couche. La figure v-17 l'illustre avec des surfaces inégales. Un changement du comportement plastique de l'acier AISI 316L implique alors un plus grand volume déformé, quelle que soit la technologie appliquée pour déposer cet acier inoxydable. La formation d'excroissances est signe de création de déformations plastiques macroscopiques durant le contact.

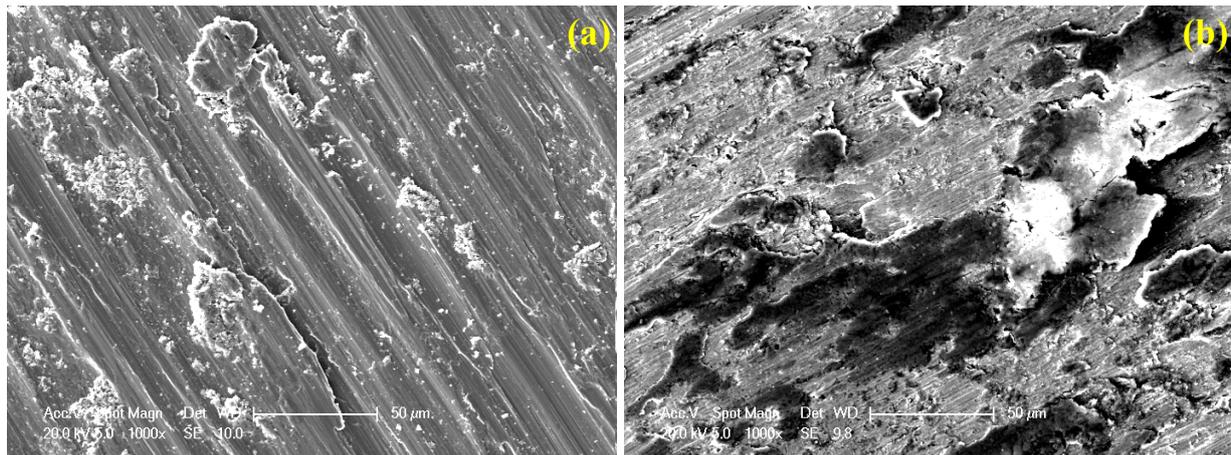


Figure v-17 - Sillons usés d'un acier inoxydable austénitique de type AISI 316L déposé par rechargement laser (a) et par projection HVOF (b).

L'adhésion entre aspérités est déterminante dans l'apparition de ce phénomène. La lubrification reste le moyen le plus efficace pour réduire le coefficient de frottement et diminuer l'usure. Ce dépôt ne présente cependant pas un caractère favorable pour la protection contre l'usure. Car si un phénomène d'érosion ou d'abrasion venait à être rencontré, la couche de passivation - couche solide et étanche d'oxyde de chrome - viendrait à disparaître, accentuant alors les phénomènes d'usure. Par ailleurs, le taux d'usure de ces deux échantillons, déterminé par le modèle d'usure d'Archard présente des valeurs élevées : $K = (8,89 \pm 1,01) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m.N}$ pour le dépôt réalisé par projection HVOF et $K = (8,01 \pm 0,83) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m.N}$ pour le dépôt obtenu par rechargement laser.

Ces mauvaises performances en frottement de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L ne sont pas encourageantes pour espérer substituer les dépôts de chrome dur (ce qui n'est pas vraiment une surprise). Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les performances anti-usure ne concerneront que le dépôt de NiCrBSi.

5.3.3.2. Cas de l'alliage auto-fondant NiCrBSi

Tous les essais de frottement ont été réalisés sur des surfaces polies, d'une part pour ne pas fausser les interprétations en fonction de la nature des surfaces brutes - qui ne présentent pas la même rugosité selon la technologie appliquée pour réaliser les dépôts -, d'autre part, pour garder au dépôt le maximum de son efficacité protectrice (ce qui n'est plus le cas avec un Ra trop important).

5.3.3.2.1. Etude de l'usure des dépôts à l'échelle macro : comportement cyclique

Des essais d'usure, à l'échelle macro, ont été réalisés sur tous les échantillons. Quelle que soit la technologie utilisée pour déposer l'alliage NiCrBSi, les coefficients de frottement moyens, obtenus en régime sec, restent semblables et montrent une évolution similaire avec la distance. Les valeurs de μ sont élevées ($0,5 < \mu < 0,7$), mais relativement stables, ce qui est intéressant en cas d'application industrielle (Figure v-18a). Cependant, la différence d'allure des courbes est importante à noter. Dans le cas du dépôt brut de projection, qui présente les plus faibles propriétés mécaniques, l'allure de la courbe de frottement est homogène, mais les valeurs de μ sont plus élevées (Figure v-18a). La partie 5.1.2.1. a révélé la cohésion limitée de ces dépôts. De ce fait, des particules peuvent se détacher lors du frottement et ensuite s'oxyder¹ et user le dépôt ou la bille.

¹ Les essais sont réalisés sous atmosphère ambiante, entre deux corps de nature métallique.

Lors du test pion / disque, le mouvement relatif circulaire de la surface sous la bille permet de garder continuellement les particules d'usure au fond de la trace, ce qui peut conduire à une usure abrasive plus importante des deux antagonistes. Ces particules recyclées sont plus dures que l'alliage et la bille dont elles sont issues, en raison de l'oxydation. La bille étant moins dure que les dépôts, des débris de fer peuvent se former lors du frottement et s'oxyder sous l'effet thermique du frottement. Dans le cas du rechargement laser l'aspect cyclique en creux et bosses alternés provient vraisemblablement de la transformation de ces oxydes au cours de l'essai (cf. § 5.3.3.2.2).

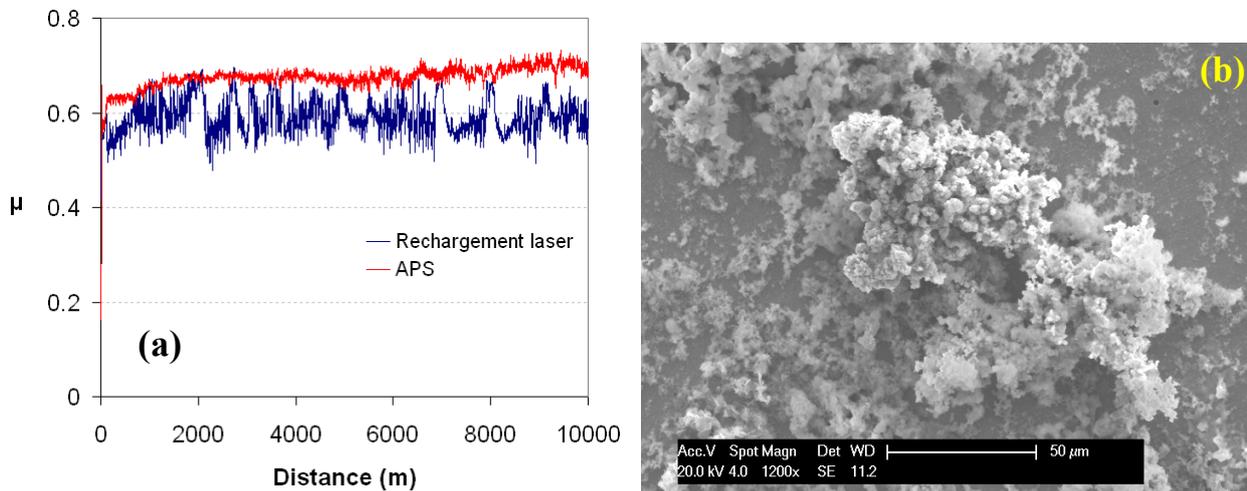


Figure v-18 - Courbes de frottement typiques obtenues à partir d'un essai pion disque pour les dépôts de NiCrBSi réalisés par rechargement laser et par projection APS ($F = 2\text{N}$, $v = 50\text{ cm/s}$, bille 100Cr6) (a) et débris observés pour un dépôt de NiCrBSi obtenu par rechargement laser (b).

Dans le cas du rechargement laser, la morphologie des débris arrachés lors du contact est liée au mode d'usure et son étude a révélé une géométrie spécifique sous forme d'éponge (Figure v-18b). Après observation, il semble que la taille des débris d'oxydes est sensiblement constante, de l'ordre de quelques micromètres. Cependant, les analyses chimiques (EDS et DRX) menées sur ces débris n'ont pas permis de trancher avec certitude sur leurs natures chimiques, ni de différencier Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . A partir de plusieurs études, le paragraphe suivant précise le rôle des oxydes lors du frottement, gouverné par différents aspects : taux de compacité, nature des oxydes, épaisseur du film d'oxyde présent à la surface...

5.3.3.2.2. Influence des oxydes dans le contact

En tribologie, les oxydes ont généralement un rôle ambigu pouvant être tour à tour abrasifs et donc source d'endommagements [V-21] ou lubrifiants solides (dans le cas où les oxydes se déforment plastiquement avant le tribo-système) [V-22] et donc protecteurs vis-à-vis de l'usure. Ces propriétés tribologiques sont corrélées à leurs propriétés microstructurales et mécaniques. Ainsi, le coefficient de frottement généré entre des couches d'oxydes est généralement dépendant de la nature, de l'épaisseur, de l'adhérence ou de la dureté de ces oxydes. Les oxydes formés lors du contact peuvent dépendre de plusieurs facteurs, comme l'environnement (atmosphère ambiante), la température, mais aussi la nature des éléments chimiques en présence et donc de l'enthalpie libre de formation des oxydes considérés (Tableau v-7). La stabilité thermodynamique des oxydes peut en effet être déterminée à partir de l'enthalpie libre standard de la réaction. Cette énergie présente l'affinité chimique d'un élément métallique avec l'oxygène, à température et pression constantes. Quand un métal ou un alliage métallique s'oxyde, l'enthalpie libre G de la réaction change et sa variation correspond au travail fourni ou absorbé. La variation de cette énergie peut constituer en partie la force motrice de la réaction [V-23]. Mais cet aspect n'est pas unique, car il ne s'agit pas

d'un phénomène à l'équilibre thermodynamique et la résistance à la contrainte, en particulier de cisaillement, peut influencer la réaction dans un sens ou dans l'autre [V-24].

Tableau v-7 - Enthalpies de formation (à 25°C) des principaux oxydes pouvant apparaître lors du contact entre une bille d'acier 100Cr6 et un dépôt de NiCrBSi [V-25].

Métal	Oxyde	ΔH° (kJ/mol de O ₂)
Ni	NiO	- 479,6
	Ni ₂ O ₃	-489,5
Fe	FeO	-272,0
	Fe ₂ O ₃	-824,2
	Fe ₃ O ₄	-1118,4
Cr	Cr ₂ O ₃	-1139,7
	CrO ₂	-598,0
	Cr ₃ O ₄	-1531,0
Si	SiO ₂	- 878,4

L'enthalpie libre de formation d'un oxyde est négative à température ambiante, car les éléments ont une tendance à s'oxyder naturellement au contact de l'air. L'enthalpie de formation des oxydes ΔH° est donc très proche de l'énergie libre des réactions considérées et elle est habituellement employée pour définir l'affinité de l'oxygène avec des métaux. Plus ΔH° est négative, plus l'affinité entre les éléments est grande. Il est alors possible de constater que le nickel a une affinité faible avec l'oxygène, tandis que le chrome en présente une beaucoup plus forte. Il est évident que le chrome, présent dans tous les échantillons, joue alors un rôle important dans le comportement à l'usure des échantillons. Ainsi, sous l'effet de la température, un film d'oxydes de chrome, très dur, composé préférentiellement de Cr₃O₄ et Cr₂O₃ peut se former lors du contact et protéger le dépôt, comme lubrifiant solide, le chrome étant présent à environ 15% en masse dans la composition chimique de NiCrBSi.

Cependant, la dureté de la bille est inférieure à celle des dépôts. Ainsi, son usure sera préférentielle. Cette usure peut alors engendrer une formation de débris qui seront plutôt des oxydes de fer, du fait de la nature chimique de la bille (acier 100Cr6), mais également du fait de la température dans le contact et de la nature des corps frottants.

A haute température, ces oxydes peuvent former une superposition de couches d'hématite (Fe₂O₃), de magnétite (Fe₃O₄) et de wustite (FeO), qui ont un comportement viscoplastique à chaud. Il a été démontré que la température de 570°C se présente comme une température de transition. En dessous de cette valeur, les oxydes formés Fe₂O₃ et Fe₃O₄, sont durs et fragiles, alors qu'au-dessus de 570°C, apparaît en plus la wustite FeO [V-26]. Or, il est connu que le frottement entre deux corps induit une production de chaleur et par conséquent une élévation de la température dans le contact [V-11]. Même si cette donnée particulière est relativement complexe à cibler avec précision, la littérature indique cependant que la température d'un contact nickel / acier, qui dépend fortement de la vitesse, n'excèdera pas 520°C dans les conditions d'essai utilisées [V-11]. Les températures dans le contact, pour tous les échantillons ne dépassent donc vraisemblablement pas 570°C. Il est possible que l'hématite, oxyde rhomboédrique abrasif, puisse provoquer une augmentation du coefficient de frottement et du taux d'usure, particulièrement à haute température, tandis que les oxydes à structure cubique - magnétite et wustite - résistent mieux à l'usure, bien qu'étant plus ductiles [V-27]. La magnétite peut en effet jouer un rôle de lubrifiant solide et limiter le frottement et le taux d'usure.

Les comportements mécaniques des oxydes sont essentiellement liés à leurs niveaux de dureté. L'hématite, qui est l'oxyde le plus dur (Hv ~ 1030 kgf/mm², contre Hv ~ 440 kgf/mm² pour Fe₃O₄ et Hv ~ 280 kgf/mm² pour FeO) [V-28], peut néanmoins présenter une très bonne

accommodation en cisaillement plastique. La dureté de FeO peut diminuer quand la température ou la durée d'application de la charge augmente, tandis que sa viscoplasticité peut augmenter. La déformation plastique de l'hématite durant le contact peut donc être importante et sa reformation peut être rapide, ce qui explique l'aspect cyclique, avec des creux et des bosses observés sur la figure v-18a dans le cas du rechargement laser.

En effet, lorsque la couche d'oxyde se forme, le coefficient de frottement est alors le plus faible (creux), puis la dureté de cette couche favorise sa rupture, le coefficient de frottement peut alors atteindre un sommet. Il est possible que la valeur croissante de μ corresponde à la formation d'une couche d'oxydes et quand ce film atteint une épaisseur critique de 1 à 3 μm , il casse et peut donner les particules abrasives. Par ailleurs, dans le cas de Fe_3O_4 , oxyde de fer qui présente une bonne ductilité, les particules créées ne sont pas abrasives, mais elles peuvent favoriser l'usure par adhésion. Enfin, il semble que le coefficient de frottement et l'usure soient réduits lorsque l'adhérence des oxydes augmente et leur épaisseur diminue [V-29].

Les débris d'usure jouent donc un rôle dans le contact. La rencontre des aspérités présentes dans les dépôts sous l'action des forces exercées sur les deux parties provoque dans un premier temps l'adhésion (soudure) de leurs sommets. Dans un deuxième temps, le déplacement provoque la déformation du métal au voisinage des zones en contact. L'arrachement du métal le moins résistant se produit alors en restant collé sur la surface opposée, pour être ensuite éliminé.

L'étude de la dégradation des surfaces en frottement linéaire devient nécessaire, car dans ce cas, les débris sont éjectés du contact. Dans ce cas, des débris peuvent s'accumuler en bout de sillon (Figure v-19). Ils sont fissurés, et l'analyse EDS montre qu'il s'agit principalement d'oxydes (Figure v-19). Cependant, le dépôt ne présente ni fissures, ni décollement. Le procédé de rechargement laser semble conférer alors au dépôt de bonnes propriétés mécaniques. Malgré l'évacuation des débris au cours des essais en mode linéaire, le sillon est oxydé sans différence notable par rapport à ce qui a été observé auparavant. La forte adhésion des oxydes pourrait alors être confirmée.

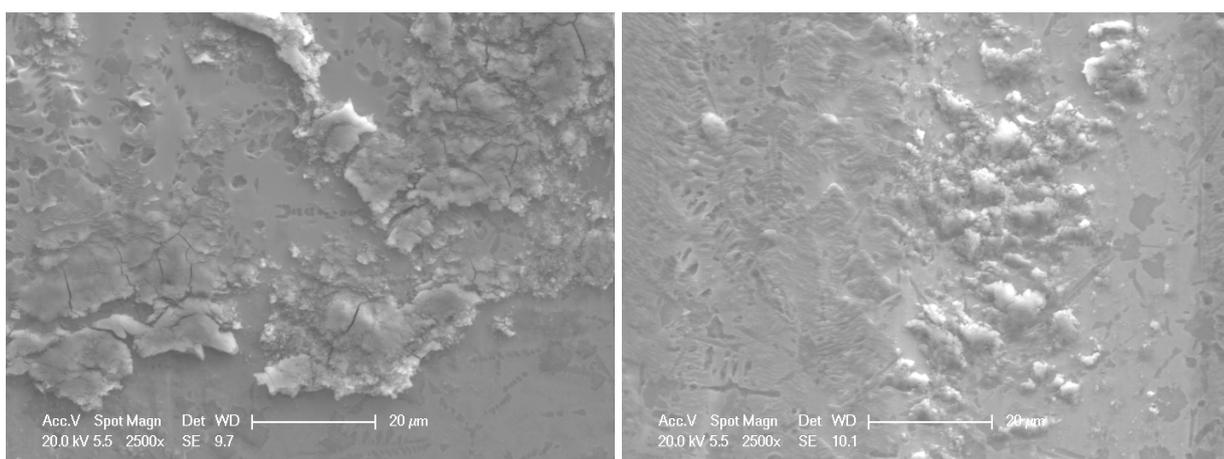


Figure v-19 - Suite.

Eléments	Débris (% mass.)	Sillon usé (% mass.)
O	19,08	7,66
Si	3,65	3,08
Cr	5,81	15,50
Fe	8,48	5,72
Ni	62,98	68,04

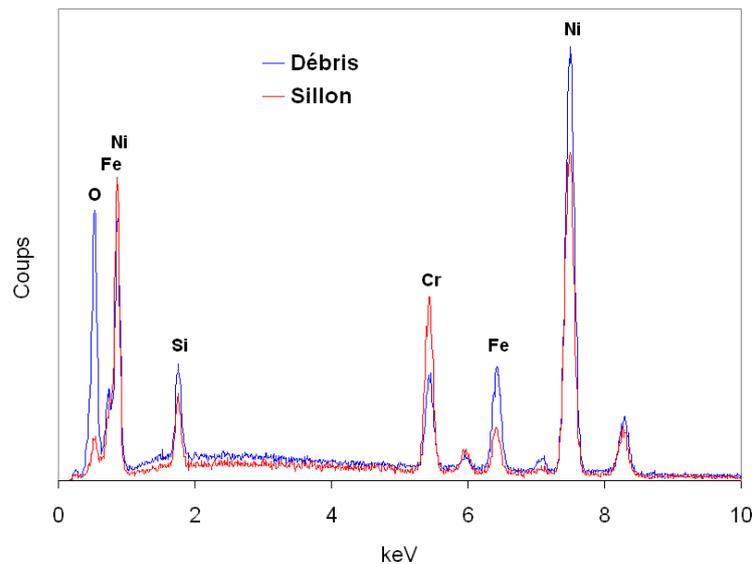


Figure v-19 - Présence d'une accumulation de débris en bout de sillon d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par rechargement laser, après un essai tribologique en mode linéaire ; et analyse chimique du sillon et des débris.

Cependant, la création d'oxydes lors des essais implique un changement dans le mécanisme d'usure, avec passage d'une abrasion à deux corps à une abrasion à trois corps (présence de débris). De plus la présence d'oxydes peut limiter les phénomènes d'adhésion à l'interface des corps frottants. Il apparaît donc nécessaire d'identifier plus profondément ces mécanismes.

5.3.3.2.3. Analyse chimique des sillons usés : détermination du mécanisme d'usure des dépôts de NiCrBSi

La forme des courbes de frottement (Figure v-18a) est différente pour les deux dépôts de NiCrBSi réalisés par projection APS et par rechargement laser. En effet, alors que le revêtement brut de projection présente une allure relativement linéaire, le dépôt réalisé par rechargement laser présente une allure plus chaotique, avec des creux et des bosses. Il en résulte que les mécanismes d'usure de ces deux échantillons sont vraisemblablement différents.

Les analyses chimiques effectuées dans les sillons usés et sur les surfaces usées de la bille sont présentées (Figure v-20 et figure v-21) pour le rechargement laser et à la figure v-22 pour la projection plasma. Ces mesures ont été réalisées sur différents échantillons et sur différentes zones. Concernant le rechargement laser, une présence logique de Ni, Cr et Fe (éléments principaux du dépôt) est observée dans le sillon, mais également une large présence d'oxygène dans le sillon. La présence conséquente du fer dans le sillon montre que des oxydes de fer s'y sont formés pendant l'essai. Une remarque analogue peut être faite sur la bille en acier 100Cr6. Une couche d'oxydes s'est en effet formée sur la surface usée du contre corps, ce qui peut indiquer un rôle important de l'oxydation dans le mécanisme d'usure de cet échantillon. De plus, la présence de débris et en particulier de nickel sur la bille (figure v-21) peut confirmer un phénomène de transfert de matière entre la bille et le dépôt de NiCrBSi, le nickel ne pouvant provenir que du dépôt. La teneur en Fe diminue donc et une couche d'oxydes de nickel semble apparaître sur le contre corps. Ainsi, par la présence de Ni, ajoutée aux traces d'oxyde relevées dans le sillon et sur la bille, il semble net que le mécanisme d'usure de ce type de matériau se fasse plutôt par oxydation, caractéristique alors d'un régime d'usure adhésive douce. Cette hypothèse peut être validée par l'allure de la courbe (Figure v-18a), où les creux et les bosses correspondent bien vraisemblablement à l'oxydation « cyclique » du sillon au cours de l'essai, comme cela a été évoqué dans la partie 5.3.3.2.2..

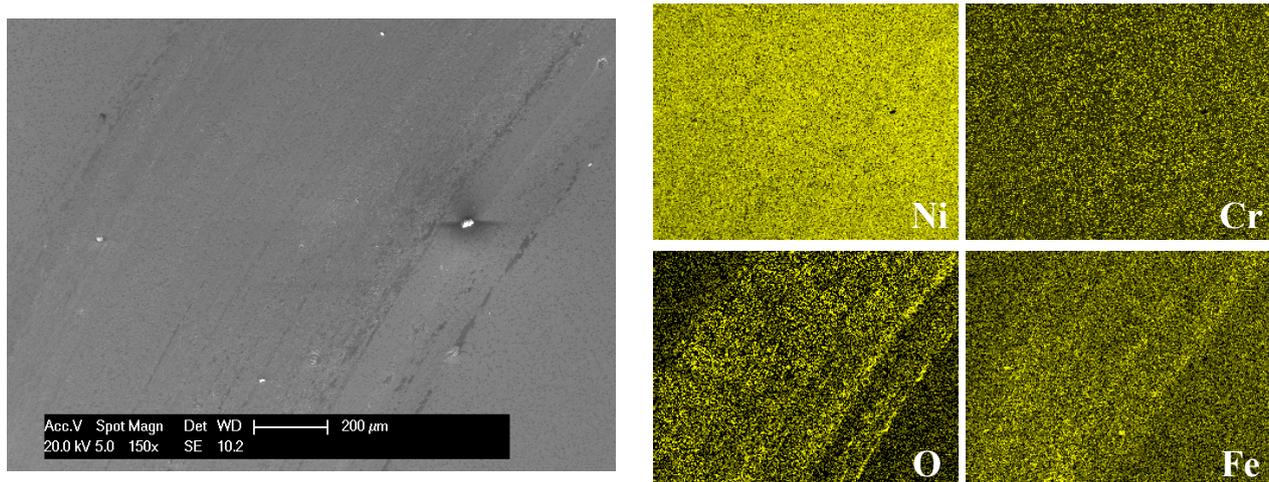


Figure v-20 - Cartographie de la composition chimique effectuée dans le sillon usé d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par rechargement laser après un essai tribologique ($F = 2N$, $v = 50\text{cm/s}$, bille 100Cr6).

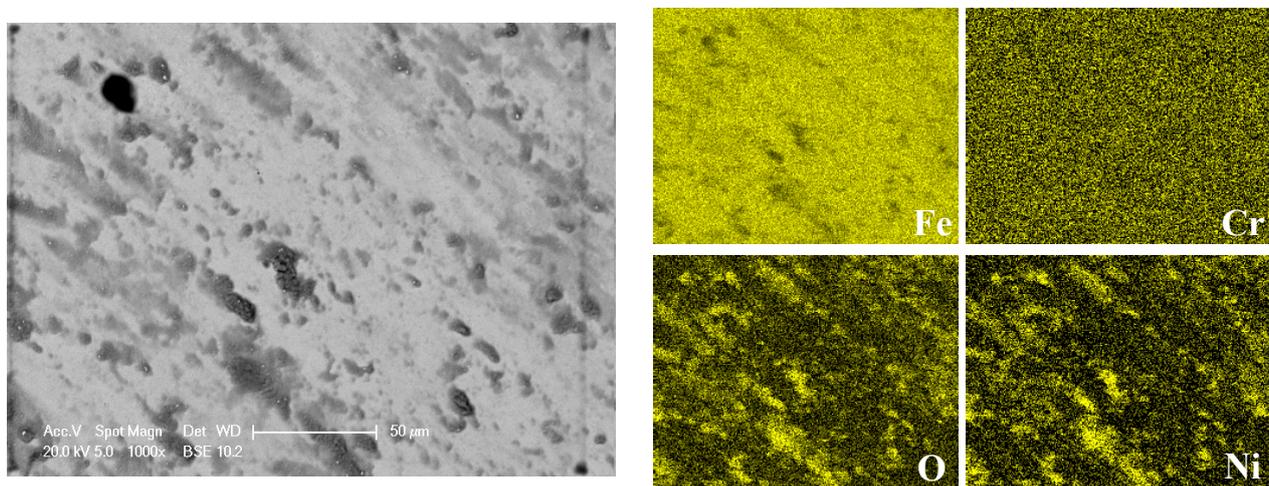


Figure v-21 - Cartographie des éléments chimiques présents sur la surface usée de la bille ayant frotté sur le dépôt NiCrBSi réalisé par rechargement laser.

En revanche, le mécanisme d'usure du revêtement APS semble être différent. L'analyse chimique (Figure v-22) indique la présence de Ni, Cr, Si, Fe et O dans le sillon. La présence de l'oxygène est probablement due à la présence du silicium et du chrome qui peuvent facilement former des oxydes, comme il a été démontré précédemment (Tableau v-7). Mais, la présence d'oxygène peut aussi être liée à la technologie utilisée pour déposer l'alliage NiCrBSi. En effet, il est établi que les revêtements réalisés par projection thermique présentent une microstructure lamellaire, incorporant des lamelles oxydées lors du passage en vol des particules dans le jet. Ces oxydes présents au sein du dépôt peuvent se trouver alors sous forme de films dans le contact. Néanmoins, la très faible trace d'oxyde observée sur la bille en acier 100Cr6 (Figure v-23) et l'allure linéaire de la courbe de frottement ne témoignent pas en la faveur d'un mécanisme d'usure par oxydation. De fait, il semblerait plutôt qu'un autre mécanisme d'usure se produise pour ce type de dépôts.

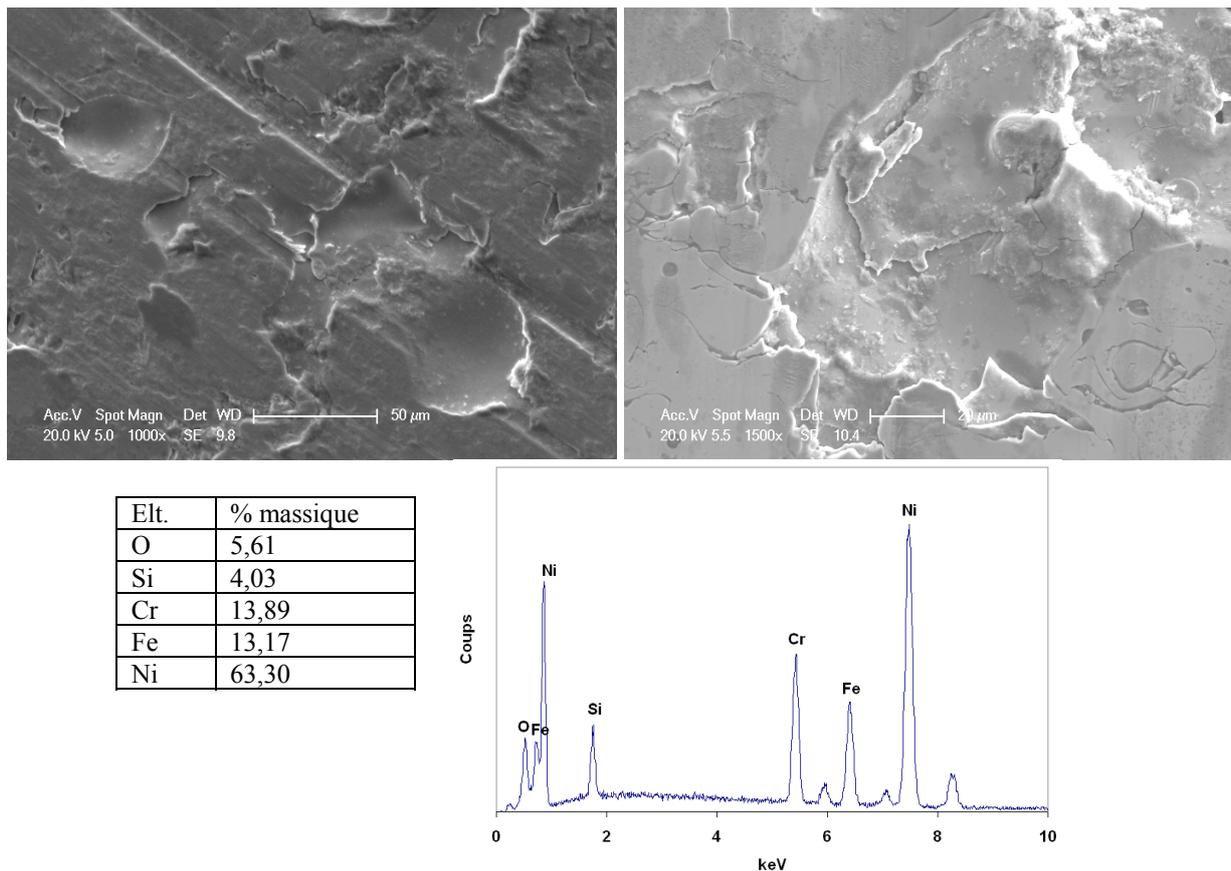


Figure v-22 - Morphologie du sillon usé d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par projection plasma après un essai tribologique ($F = 2N$, $v = 50\text{cm/s}$, bille 100Cr6) et analyse chimique moyenne effectuée dans ce sillon.

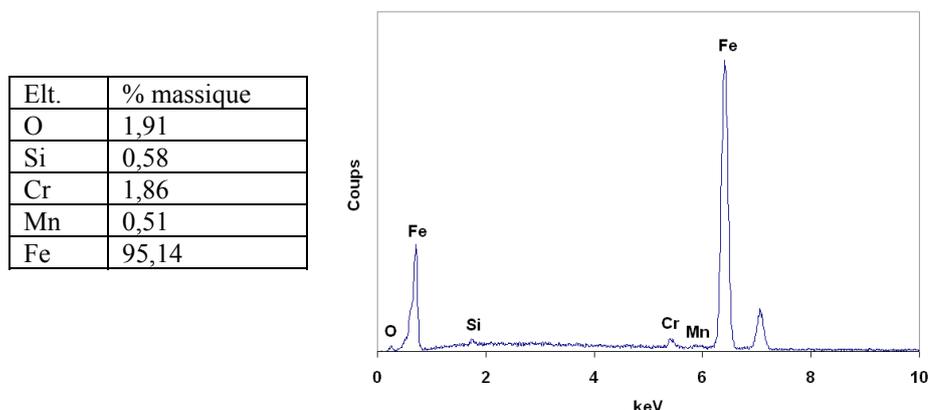


Figure v-23 - Analyse chimique moyenne effectuée sur la surface de la bille ayant frotté sur un dépôt de NiCrBSi réalisé par projection plasma après un essai tribologique ($F = 2N$, $v = 50\text{cm/s}$, bille 100Cr6).

En effet, comme le présente la figure v-22, des cavités lisses d'un diamètre d'une cinquantaine de microns, correspondant à la granulométrie moyenne de la poudre utilisée pour réaliser les dépôts, apparaissent au cœur du sillon. Or, il a été démontré que les revêtements élaborés par projection thermique peuvent présenter parfois des particules infondues en leur sein (Chapitre 4). Ce sont précisément ces particules infondues qui peuvent préférentiellement se trouver arrachées du dépôt pendant l'essai tribologique. De plus, la porosité de ce dépôt ($4,2 \pm 0,4\%$), ainsi que la cohésion plus faible entre les particules peuvent favoriser ce mécanisme. De fait, l'usure des dépôts plasma peut correspondre alors plus à de la délamination par fatigue.

Les relations entre les propriétés mécaniques comme (entre autres) la dureté de surface et le module d'Young ; et les propriétés tribologiques ont été établies par le modèle de Hertz relatif à un contact sphère / plan. La taille des sillons du contact peut alors être estimée égale à l'amplitude de la déformation, connaissant le module d'élasticité et le coefficient de Poisson des matériaux étudiés. D'après ce modèle, les valeurs des contraintes de cisaillement peuvent également être calculées. En revanche, les coefficients de frottement sont ici supérieurs à 0,5, donc le cisaillement n'est plus dominant en sous-couche [V-5].

Von Mises [V-30] donne la contrainte en traction maximum en surface (Tableau v-8). Ces valeurs peuvent servir à estimer la déformation sous l'effet du frottement. Les surfaces ne sont jamais parfaitement lisses. Or, le frottement des corps polis n'est jamais nul et il a été démontré qu'il existe un optimum de rugosité [V-11] : le contact ne s'effectue qu'à travers les plus hautes aspérités. Les aspérités en contact se déforment plastiquement lors du frottement et elles peuvent se souder entre elles de sorte que la force de frottement est directement reliée aux efforts de cisaillement locaux que subissent les « soudures » formées.

Tableau v-8 - Contraintes en traction maximum en surface des différents échantillons, définies à partir du modèle de Von Mises dans le cas d'un contact alliage NiCrBSi sur acier 100Cr6. (²)

	σ (MPa)
NiCrBSi (APS)	75 ± 13
NiCrBSi (traité par laser) (*)	25 ± 7

* : rechargement laser ou refusion laser *in situ* ($1250 < D$ (W/mm²) < 1875)

Les dépôts de NiCrBSi traités par laser présentent une contrainte de cisaillement plus faible que celle du dépôt APS, c'est-à-dire que cet échantillon subira moins de déformation plastique au cours d'un essai tribologique que le dépôt réalisé par projection APS, la contrainte de traction étant directement reliée à la déformation plastique [V-5].

Les taux d'usure des deux échantillons ont été calculés (Tableau v-9) à partir des sillons usés observés en profilométrie confocale (Figure v-24). Cette analyse révèle que le sillon de NiCrBSi réalisé par rechargement laser est plus fin et moins altéré que celui du dépôt APS obtenu dans les mêmes conditions d'essai. Les valeurs des taux d'usure semblent acceptables en cas d'application industrielle où les propriétés tribologiques sont importantes. Ces valeurs sont avant tout qualitatives, car déterminées à partir du modèle d'usure d'Archard, qui s'applique surtout dans le cas d'usure adhésive. La valeur définie pour le dépôt brut de projection peut être alors sous-estimée ou surestimée. Concernant l'alliage NiCrBSi traité par rechargement laser aux propriétés mécaniques du même ordre de grandeur que celles du dépôt de chrome dur, sa dureté permet de présenter une bonne résistance à l'usure. Les valeurs des taux d'usure sont en accord avec les mécanismes d'usure proposés : elle est beaucoup plus élevée dans le cas de la projection plasma, du fait d'un mécanisme d'usure plus sévère.

Tableau v-9 - Taux d'usure, obtenus par le modèle d'Archard, des dépôts de NiCrBSi réalisés par rechargement laser et par projection APS.

	K (mm ³ /m.N)
NiCrBSi (APS)	$(9,63 \pm 0,86) \times 10^{-6}$
NiCrBSi (Rechargement laser)	$(1,50 \pm 0,09) \times 10^{-6}$

² Les résultats concernant les dépôts réalisés par refusion laser *in situ* sont abordés à la partie 5.3.4.

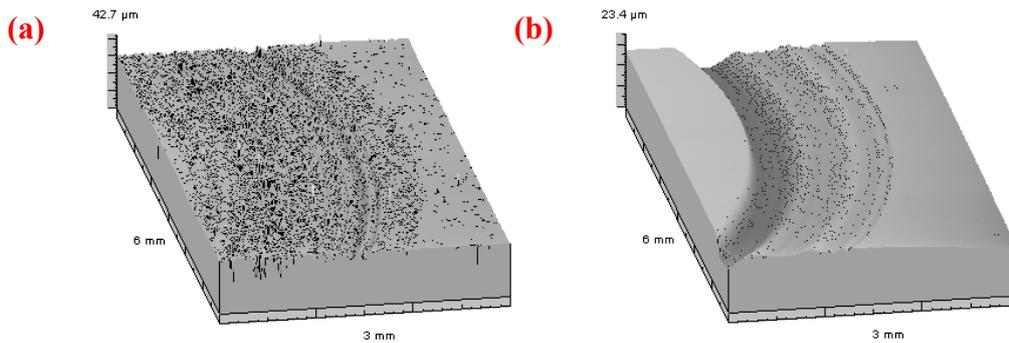


Figure v-24 - Traces d'usure des dépôts de NiCrBSi réalisés par projection plasma (a) et par rechargement laser (b) après l'essai tribologique (obtenues par profilométrie confocale).

Le chapitre 4 a mis en évidence la similitude des structures et des propriétés mécaniques - pour une densité d'énergie laser suffisante - des dépôts de NiCrBSi réalisés par rechargement laser et par refusion laser *in situ* (§ 5.2.). Ces paramètres vont influencer le comportement en frottement des dépôts refondus, à savoir que leurs performances seront proches de celles des dépôts réalisés par rechargement laser, ce qui reste à démontrer.

5.3.4. Résistance à l'usure des dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser *in situ*

5.3.4.1. Etude générale des dépôts refondus

Par rapport aux dépôts bruts de projection, il a été mis en évidence que les échantillons traités par laser ont une cohésion uniforme sur toute leur épaisseur, liée à leur forte compacité. Plus particulièrement, la cohésion des dépôts refondus est supérieure à celle des dépôts bruts de projection, ce qui est l'un des avantages du procédé hybride.

La figure v-25(a et b) présente la morphologie du sillon usé d'un dépôt après un essai tribologique. Quelle que soit la densité d'énergie laser, le dépôt n'apparaît ni fissuré, ni arraché. A nouveau, aucune cavité n'est observée dans les sillons usés. La présence de débris oxydés, et les analyses EDS réalisées en différents points révèlent d'importantes traces d'oxygène dans les sillons (Figure v-25c), avec un pourcentage massique d'O proche de 8%. Les analyses chimiques réalisées sur la bille (Figure v-26) et sur le dépôt usé (Figure v-25(b et c)) montrent de plus une présence logique de Ni, Cr et Fe (éléments principaux) et une grande présence de l'oxygène dans la trace. Le pourcentage massique élevé de fer constaté dans le sillon, peut être issu des débris de la bille qui se sont oxydés au cours de l'essai. Un constat analogue sur la bille en acier 100Cr6 est observé, avec la formation d'une pellicule d'oxydes sur sa surface usée. Un transfert de matière semble donc s'être produit entre la bille et le film de NiCrBSi (Figure v-26), avec la présence particulière de nickel sur la bille. Cette conclusion est observée pour tous les paramètres de refusion appliqués pour refondre la couche de NiCrBSi. Les résultats sont proches de ceux obtenus avec le rechargement laser, mais il faut rappeler que la vitesse d'élaboration des dépôts est beaucoup plus élevée en refusion laser *in situ*, ce qui est un atout industriel certain.

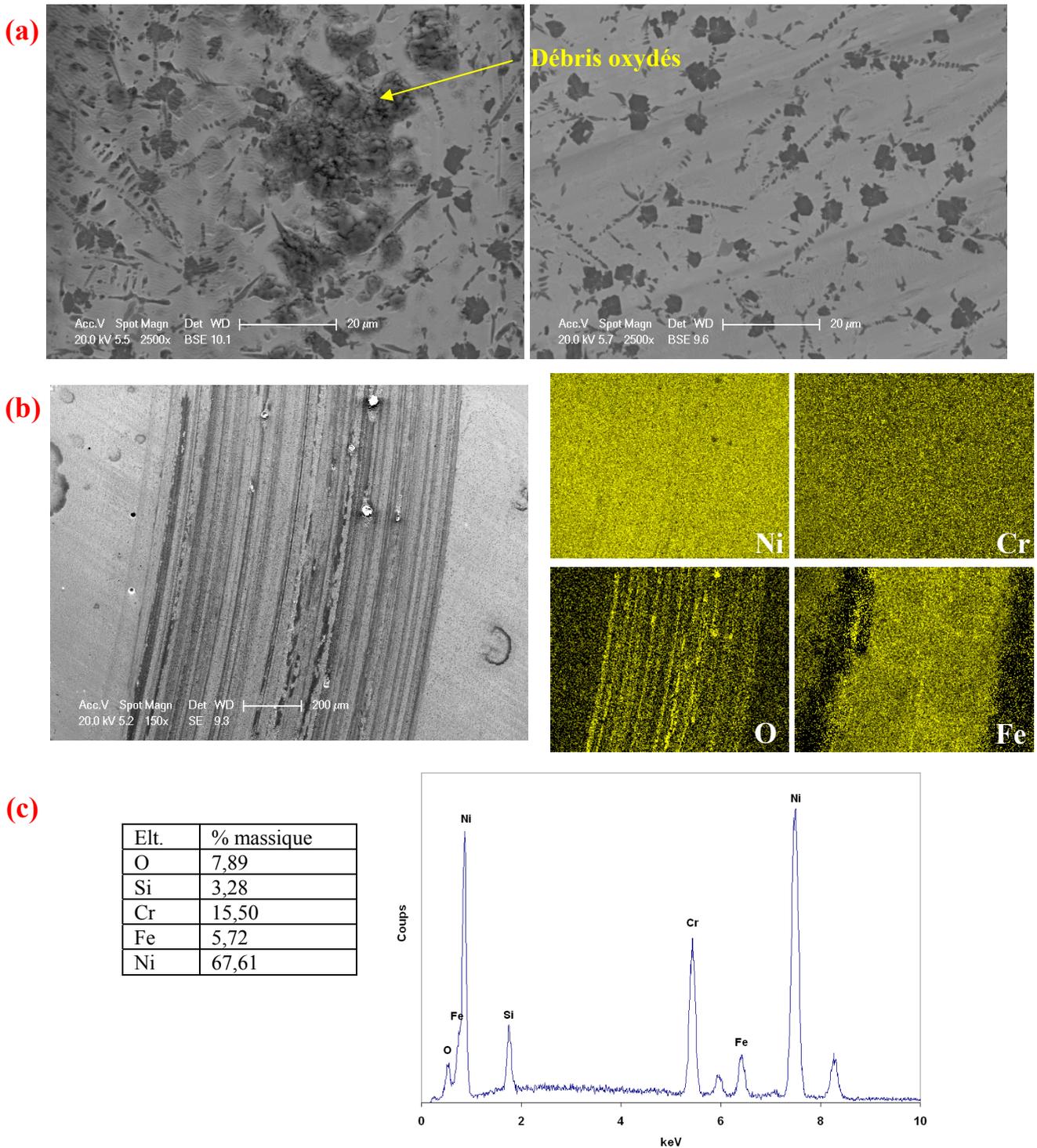


Figure v-25 - Sillon usé d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ* après un essai tribologique ($F = 2N$, $v = 50\text{cm/s}$, bille 100Cr6). Morphologie (a), cartographie de la composition chimique (b) et analyse chimique moyenne (c).

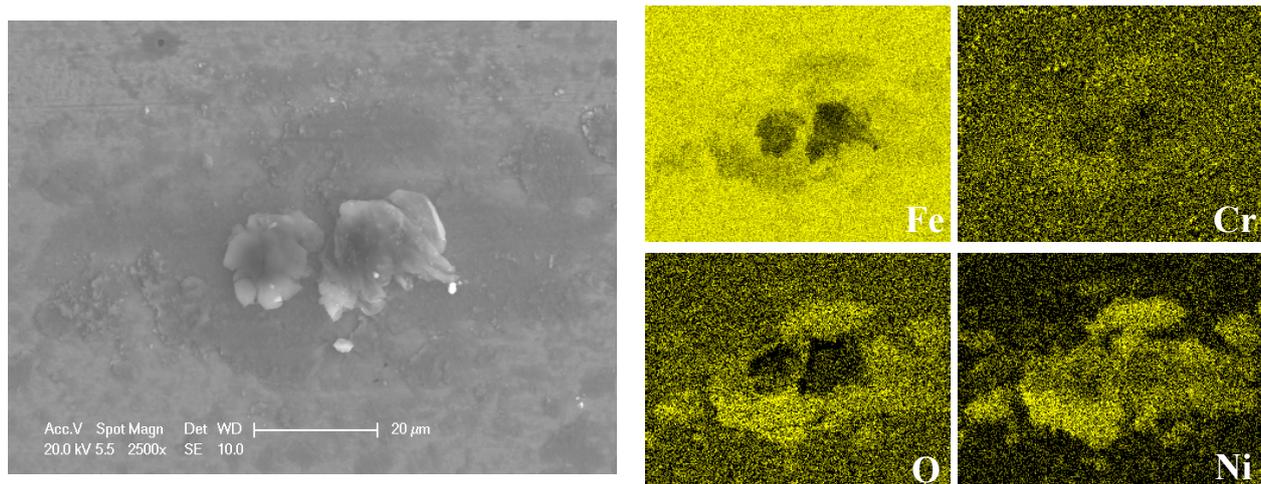
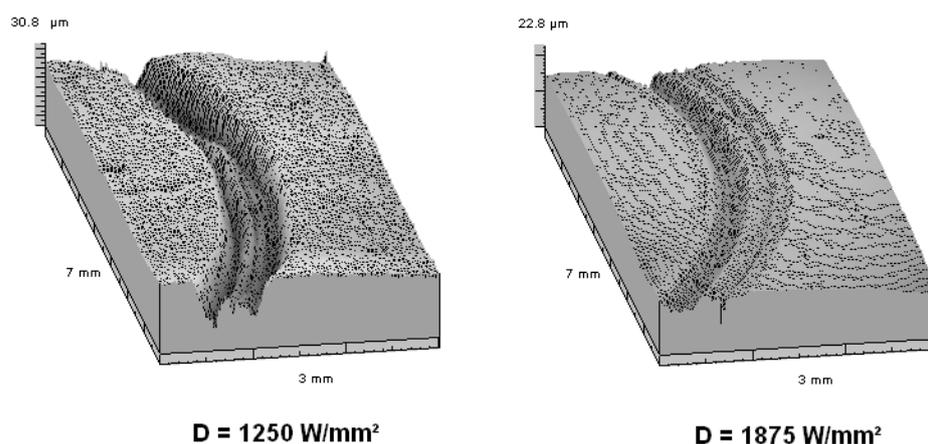


Figure v-26 - Cartographie des éléments chimiques présents sur la surface usée de la bille ayant frotté sur le dépôt NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ*.

Cependant, si les mécanismes d'usure semblent équivalents par rapport à la densité d'énergie laser, il n'en est pas de même pour le taux de dégradation des échantillons. L'observation des sillons usés montre en effet des comportements différents en fonction de ce paramètre. Les profils usés des échantillons refondus après l'essai tribologique indiquent que les traces sont légèrement plus fines et moins profondes pour une densité d'énergie laser élevée (Figure v-27). En revanche le sillon du dépôt brut de projection est beaucoup plus large (Figure v-24a). De plus, en accord avec les valeurs de dureté et de module d'élasticité déterminées auparavant (§ 5.2.), les taux d'usure calculés selon Archard sont inférieurs à ceux des dépôts projetés APS (Tableau v-9 et Tableau v-10). Ainsi, une amélioration de la résistance à l'usure semble possible pour les revêtements de NiCrBSi. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la densité d'énergie laser la plus élevée ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$), ce qui peut être dû non seulement à la répartition et au nombre de carbures et de borures dans les dépôts, mais aussi aux contraintes résiduelles présentes dans la structure (Chapitre 4).



$D = 1250 \text{ W/mm}^2$

$D = 1875 \text{ W/mm}^2$

Figure v-27 - Traces d'usure des dépôts refondus en fonction de la densité d'énergie laser observées par profilométrie confocale.

Tableau v-10 - Taux d'usure des dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser *in situ* en fonction de la densité d'énergie laser (selon le modèle d'Archard).

	$K \text{ (mm}^3/\text{m.N)}$
$D = 1875 \text{ W/mm}^2$	$(1,42 \pm 0,38) \times 10^{-6}$
$D = 1250 \text{ W/mm}^2$	$(2,27 \pm 0,26) \times 10^{-6}$

Ainsi, pour que les dépôts refondus par laser *in situ* soient susceptibles de remplacer le chrome dur, seuls seront désormais considérés dans les paragraphes suivants les dépôts de NiCrBSi refondus avec la densité d'énergie de 1875 W/mm² qui présentent le plus faible taux d'usure.

5.3.4.2. Influence de la charge et de la vitesse : comparaison directe avec le chrome dur

La comparaison directe des performances tribologiques de l'alliage NiCrBSi déposé par refusion laser *in situ* avec un dépôt électrolytique de chrome dur nécessite d'analyser le comportement de cet alliage en faisant varier la charge et la vitesse lors de l'essai pion - disque.

Comme en témoigne le tableau v-11, une augmentation de la charge de contact cause une augmentation significative du taux d'usure. Simultanément, une diminution de la concentration en Fe et O dans les sillons lorsque la charge augmente a pu être constatée par des analyses EDS conduites dans les sillons usés. La figure v-28 présente l'évolution du coefficient de frottement d'un dépôt NiCrBSi refondu sous différentes charges. Toutes ces courbes présentent une allure similaire. Cependant, le coefficient de frottement diminue à mesure que la charge appliquée dans le contact augmente (Figure v-28). Le rôle dominant joué par la couche d'oxyde à l'interface bille / dépôt dans la modification des caractéristiques de frottement semble alors confirmé. En effet, en raison de la température dans le contact induite par le contact des aspérités pendant l'essai, un film d'oxyde protecteur de la surface peut apparaître et réduire ainsi le taux d'usure. Mais la présence d'oxydes ne signifie pas nécessairement que les forces de frottement soient faibles, mais plutôt qu'il y a moins d'endommagement de la surface grâce au film d'oxyde qui régit le coefficient de frottement.

Pour effectuer une comparaison directe des performances tribologiques de l'alliage NiCrBSi déposé par refusion laser *in situ* avec un dépôt électrolytique de chrome dur, il est nécessaire d'analyser le comportement de cet alliage en faisant varier la charge et la vitesse lors de l'essai pion - disque. Dans le cas du chrome dur, il a été mis en évidence dans la partie 5.3.2.2. que l'augmentation de la charge augmente fortement le taux d'usure, en raison d'une abrasion prononcée. Peu d'effets ont été relevés par rapport à la vitesse. Dans le cas des dépôts NiCrBSi refondus et dans le cas du chrome dur, il a été démontré de plus, qu'un échantillon présentant une dureté élevée pouvait retenir une couche d'oxydes plus épaisse lors d'un contact métal / métal, susceptible de limiter le contact direct entre les deux surfaces et de réduire l'usure [V-31]. Cependant, la présence de débris semble plus favorable dans le cas des dépôts de NiCrBSi. Le taux d'usure est en effet réduit en raison des différentes microstructures des échantillons considérés. En effet, si les débris peuvent causer un écaillage dans le cas du chrome dur, qui est microfissuré, la structure très dense des dépôts refondus ne le permet pas. Pour les dépôts de NiCrBSi, les débris adhèrent à la surface, alors que pour le chrome dur, les débris sont moins liés à l'échantillon et peuvent se détacher alors de la surface durant l'essai pour créer un volume de matière perdue plus important.

De fait, une augmentation de la charge de contact peut causer une augmentation significative du taux d'usure (Tableau v-11). Cependant, les analyses chimiques dans les traces d'usure n'ont pas révélé de différences concernant la formation de Fe et de O dans les sillons, mais leur concentration diminue lorsque la charge augmente. Le coefficient diminue à mesure que la charge augmente (Figure v-28). De plus, le coefficient de frottement est plus faible à charges plus élevées, ce qui confirme le rôle dominant joué par la couche d'oxydes à l'interface, en modifiant les caractéristiques de frottement.

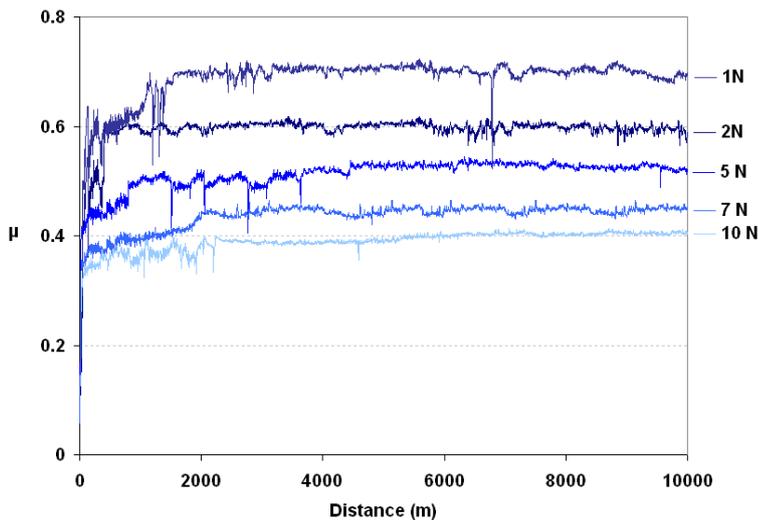


Figure v-28 - Evolution des courbes de frottement d'un dépôt de NiCrBSi refondu avec la charge appliquée ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$).

Tableau v-11 - Taux d'usure (déterminés par le modèle d'Archard) des échantillons de NiCrBSi réalisés par refusion laser *in situ* en fonction de la charge appliquée et de la vitesse au cours de l'essai tribologique ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$).

Charge (N)	Vitesse (cm/s)	Pression de contact (MPa)	K ($\text{mm}^3/\text{m.N}$)
1	50	674	$(1,11 \pm 0,08) \times 10^{-6}$
2	50	849	$(1,42 \pm 0,38) \times 10^{-6}$
5	50	1153	$(2,54 \pm 0,24) \times 10^{-6}$
7	50	1290	$(4,13 \pm 0,23) \times 10^{-6}$
10	50	1453	$(9,14 \pm 0,25) \times 10^{-6}$
2	5	849	$(1,53 \pm 0,16) \times 10^{-6}$
2	10	849	$(1,49 \pm 0,19) \times 10^{-6}$
2	25	849	$(1,44 \pm 0,26) \times 10^{-6}$
2	75	849	$(1,48 \pm 0,27) \times 10^{-6}$
2	100	849	$(1,46 \pm 0,22) \times 10^{-6}$

Cependant, le film se forme moins vite qu'il ne se détruit lors de l'essai au fur et à mesure que les conditions de charge augmentent. En effet, il semble que l'oxydation induise une usure principalement adhésive douce. Ce phénomène rencontré avec NiCrBSi peut être dû au transfert de matière entre la bille et le dépôt et favorisé par la solubilité mutuelle élevée du nickel et du fer (principaux éléments du dépôt et de la bille respectivement). En effet, le coefficient de diffusion de Ni/Fe est plus élevé que celui de Cr/Fe, introduisant alors un transfert plus aisé du fer vers le nickel (lois de Fick) [V-32]. Une augmentation de la charge peut néanmoins susciter une transition vers un régime plus grave d'usure avec une augmentation du taux d'usure ainsi qu'une faible résistance de contact. De plus, cette augmentation de charge peut conduire à une rugosité importante des traces, avec la formation d'un aspect labouré (Figure v-29), dû à l'abrasion rapide des particules d'oxydes sous l'effet de la charge. En effet, sur la figure v-29, il est constaté qu'à mesure que la charge augmente, la présence de stries est plus prononcée et l'écart moyen de rugosité (R_a) augmente alors.

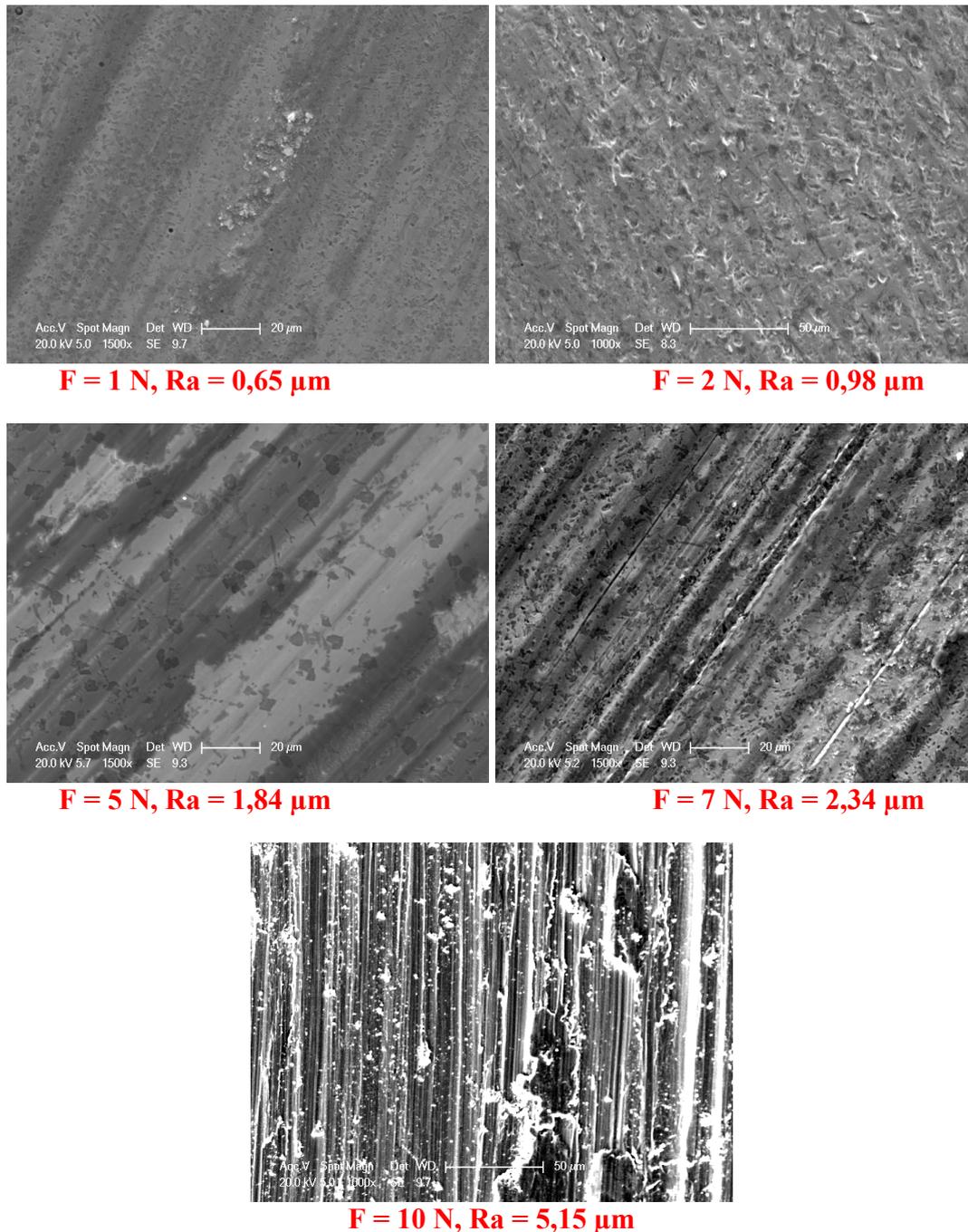


Figure v-29 - Images MEB des sillons après essais tribologiques sur des dépôts de NiCrBSi refondus, en faisant varier la charge ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$).

En ce qui concerne la vitesse de l'essai, des modifications ont également été observées. A faible vitesse, il a été constaté par des analyses EDS des sillons usés que l'oxydation de la trace est atténuée, ce qui peut s'expliquer par une température dans le contact vraisemblablement moins élevée [V-12]. En revanche, au delà d'une certaine limite, il n'y a pas de différence majeure dans l'évolution du taux d'usure en fonction de la vitesse (Tableau v-11). C'est à dire qu'à partir du moment où la vitesse est suffisante pour accroître la température dans le contact, et ainsi former une couche d'oxydes, le comportement tribologique reste le même. Il est principalement gouverné par la charge appliquée, ce qui avait également été observé dans le cas du chrome dur. Certes, l'élévation de la vitesse augmente la température, et donc le taux d'oxydes dans le sillon, mais de manière moins forte.

Les dépôts de NiCrBSi refondus et le dépôt de chrome dur ont montré des résultats similaires en fonction de la charge et de la vitesse sur leurs mécanismes de dégradation. Dans le cas du chrome dur, la forte augmentation du taux d'usure avec celle de la charge a été mise en évidence en raison d'une abrasion prononcée alors que la vitesse avait peu d'effet. En revanche, les résultats peuvent varier en fonction de la nature du partenaire de frottement, ce qui est détaillé dans la partie suivante.

5.3.4.3. Influence du partenaire de frottement

Zum Gahr [V-27] a synthétisé la variation de la perte de masse d'un corps frottant, en fonction du rapport entre la dureté (H) de la bille et la dureté d'un matériau, modèle qui s'applique aussi bien pour un matériau homogène (cas du dépôt de chrome dur) et non homogène (alliage NiCrBSi) (Figure v-30).

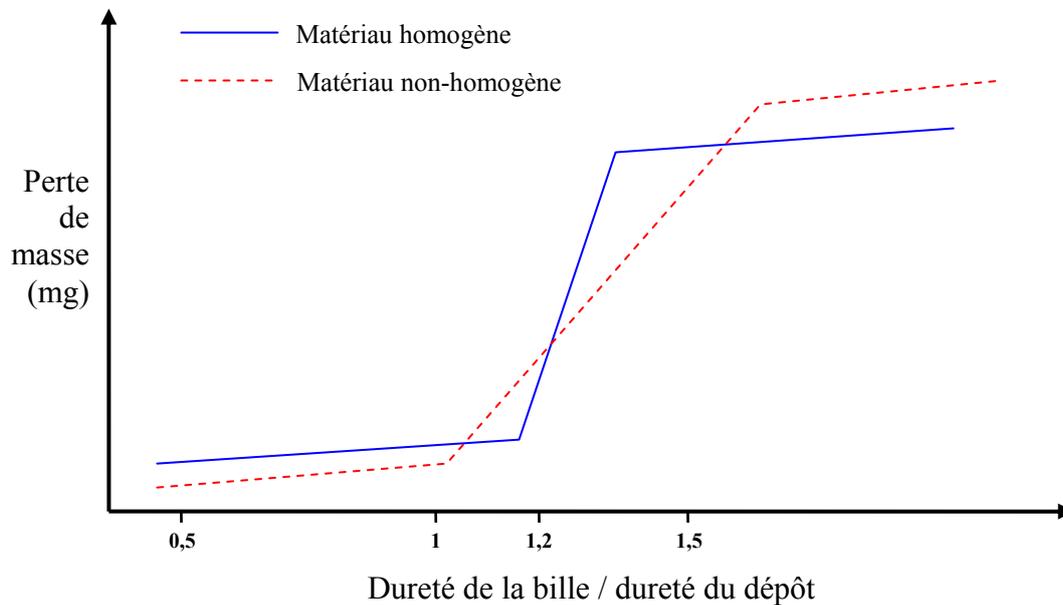


Figure v-30 - Variation de la perte de masse en fonction du rapport entre la dureté (H) de la bille et la dureté du matériau considéré (d'après [V-27]).

Sur cette figure, trois domaines peuvent être considérés :

- Pour un rapport $H_{\text{bille}} / H_{\text{dépôt}} < 1$ (applicable à la bille 100Cr6), le taux d'usure évolue relativement faiblement et représente un régime d'usure douce.
- Pour un rapport $H_{\text{bille}} / H_{\text{dépôt}} \sim 1$, le taux d'usure évolue fortement, représentant un régime d'usure intermédiaire.
- Pour un rapport $H_{\text{bille}} / H_{\text{dépôt}} > 1$ (applicable à la bille WC-Co), le taux d'usure évolue à nouveau faiblement, mais il est élevé, et correspond alors à un régime d'usure sévère.

Les dépôts de NiCrBSi traités par laser et le dépôt de chrome dur ont des duretés à peu près équivalentes. Lors d'un contact NiCrBSi / WC-Co, ou chrome dur / WC-Co, l'abrasion du dépôt est beaucoup plus prononcée qu'avec la bille 100Cr6, avec une déformation plastique marquée dans le sillon (Figure v-31). L'analyse chimique du sillon révèle néanmoins la présence d'oxygène, du fait de l'oxydabilité de WC-Co sous l'effet de la température [V-33]. Cependant, la teneur en oxygène y est moins élevée que dans le sillon obtenu avec la bille 100Cr6. D'autre part, aucune trace de tungstène n'a été observée dans le sillon, confirmant la non-adhésion du contre corps durant l'essai.

Ces observations permettent donc de conclure à une modification du mécanisme d'usure en fonction du partenaire de frottement.

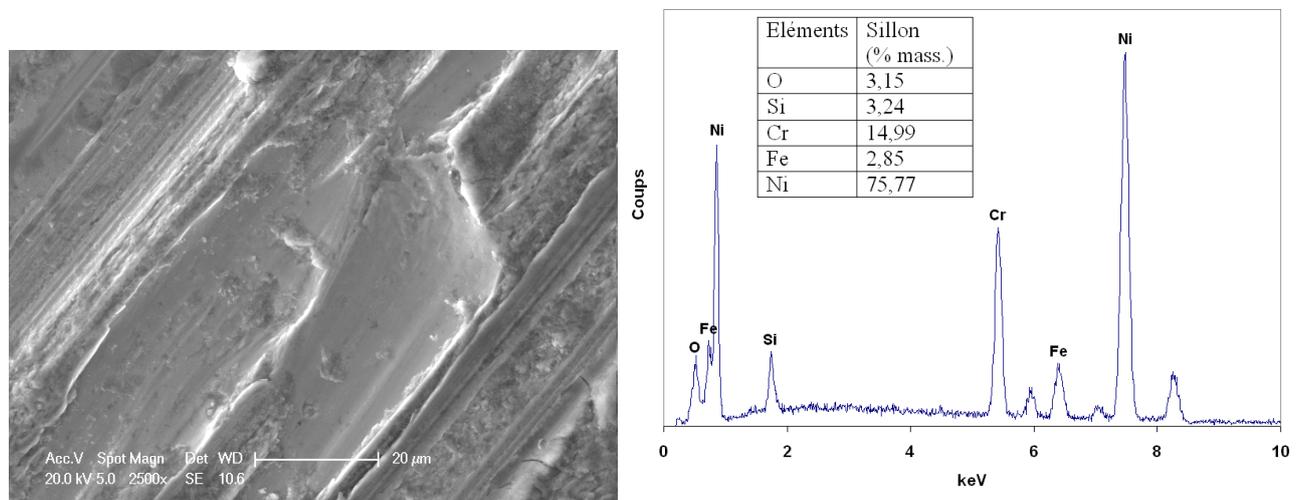


Figure v-31 - Agrandissement de la trace d'usure d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ* après essai tribologique avec une bille WC-Co et analyse chimique du sillon.

Il reste à étudier l'incidence de l'ajout de particules céramiques réfractaires sur les taux d'usure des dépôts hybrides qui, pour l'instant, sont du même ordre de grandeur que ceux du chrome dur.

5.3.4.4. Influence de l'ajout de particules céramiques réfractaires de WC

L'essai tribologique réalisé permet de comparer la résistance à l'usure des échantillons en fonction du pourcentage massique de WC contenu dans les dépôts de NiCrBSi. Dans le cas du dépôt NiCrBSi brut obtenu en refusion laser hybride, les résultats induisent un mécanisme d'usure adhésive douce par oxydation. Par ailleurs, il a précédemment été démontré que la dureté des dépôts est nettement accrue par un ajout de WC dans la matrice (§ 5.2.). La figure v-32a présente les coefficients de frottement des différents dépôts composites et permet une comparaison directe avec l'échantillon de NiCrBSi refondu. Les valeurs de μ sont stables avec le nombre de cycle croissant. Très clairement, l'ajout de WC diminue ce coefficient, surtout pour les deux échantillons contenant 25 et 50% en masse de WC. L'évolution des profondeurs de pénétration observées sur la bille après ces essais est présentée à la figure v-32b. Cette figure montre une distinction entre les dépôts composites riches et pauvres en WC. En effet, seuls les deux échantillons NiCrBSi-WC (25%) et NiCrBSi-WC (50%) se distinguent des autres par une profondeur de pénétration du contre corps plus importante.

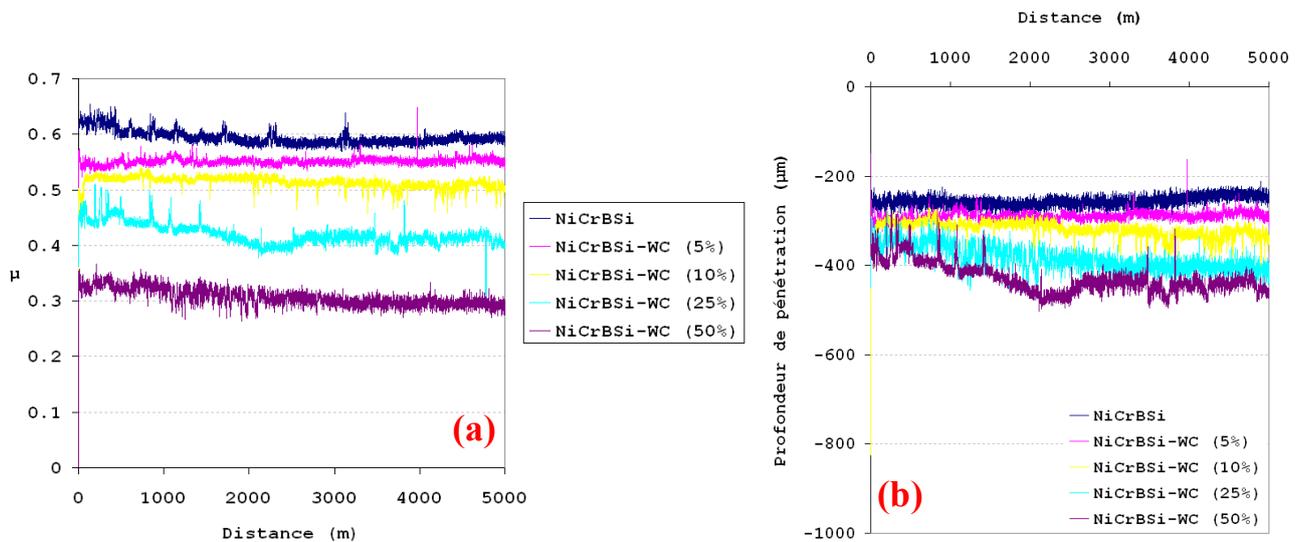


Figure v-32 - Coefficients de frottement des différents échantillons en fonction du pourcentage massique de WC dans le dépôt de NiCrBSi élaboré par refusion laser *in situ* (a) et profondeurs de pénétration des billes au cours de l'essai tribologique (b).

Les observations par MEB des traces d'usure des échantillons contenant 5 et 10% (en masse) de WC n'ont pas révélé de mécanisme d'usure différent par rapport à celui du dépôt hybride de NiCrBSi sans carbure. Ces sillons présentent une forte teneur en oxygène alors que la bille présente des traces de Ni après l'essai. En revanche, à partir de 25% en masse de WC dans le dépôt, l'analyse chimique des dépôts ne révèle plus cette forte présence d'oxygène (Figure v-33).

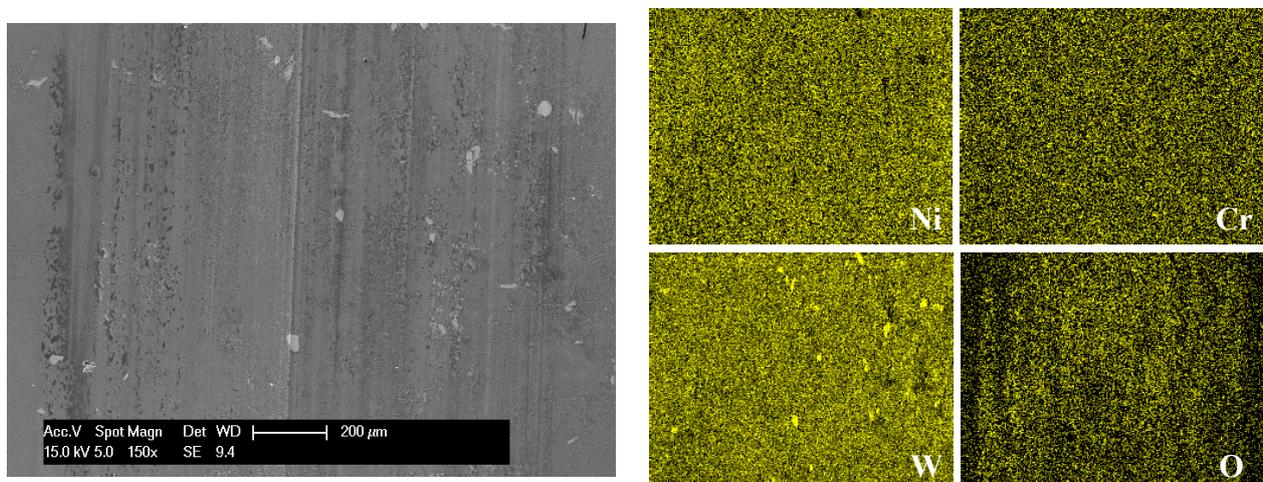
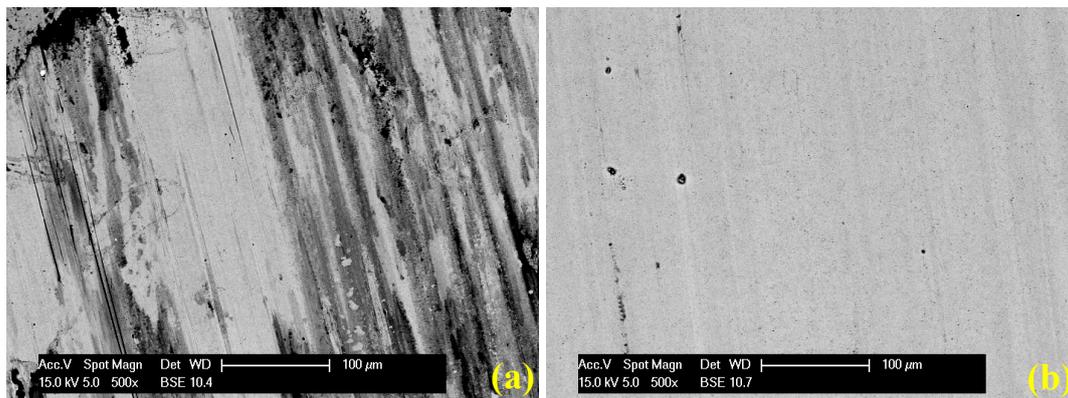


Figure v-33 - Image MEB et cartographie chimique du sillon d'usure de l'échantillon NiCrBSi-WC (50%), élaboré par refusion laser *in situ*, après essai tribologique.

Une présence d'oxygène est certes observée (Figure v-33), mais elle provient vraisemblablement de l'oxydation des débris d'usure (oxydes de fer) et de la forte capacité d'oxydation du chrome à température élevée. De plus, l'analyse chimique de la bille ne révèle plus de présence de Ni : il n'y a donc pas d'adhésion du contre corps. Au contraire, la surface de la bille usée semble monophasique, comme si la bille avait été polie mécaniquement durant l'essai, en ne montrant que la présence de Fe et Cr (Figure v-34).

La dureté beaucoup plus élevée des alliages NiCrBSi-WC (25%) et NiCrBSi-WC (50%) peut expliquer l'abrasion de la bille à la surface polie. Cette forme d'usure est très répandue, et peut être causée par le déplacement à la surface des particules d'oxydes (débris oxydés) de dureté

supérieure à celle de la bille. Ces particules, à l'origine de l'abrasion, peuvent être encastrées dans le contact, ce qui augmente le taux d'usure avec l'effet de la vitesse et de la pression de contact.



Elt.	% mass. (a)	% mass. (b)
O	6,24	-
Si	0,95	0,60
Cr	1,71	1,14
Fe	85,53	98,26
Ni	5,57	-

Figure v-34 - Images MEB et compositions chimiques de la surface des billes ayant frotté sur les échantillons : NiCrBSi, NiCrBSi-WC (5%), NiCrBSi-WC (10%) (a) ; NiCrBSi-WC (25%) et NiCrBSi-WC (50%) (b).

Les particules de WC sont très dures, ce qui réduit les phénomènes d'adhésion sur le contre corps métallique. Il est alors envisageable qu'il y ait création de jonctions aux différents points de contacts. Ces jonctions peuvent être le résultat de vibrations entraînant un collage des deux corps (bille et dépôt). Cette phase est l'initiation de l'usure adhésive, observée pour les trois échantillons NiCrBSi, NiCrBSi-WC (5%) et NiCrBSi-WC (10%). Le mouvement du système peut ensuite entraîner la rupture des jonctions, avec formation de débris entre les deux corps, amorçage de fissures et apparition de petites cavités (Figure v-35).

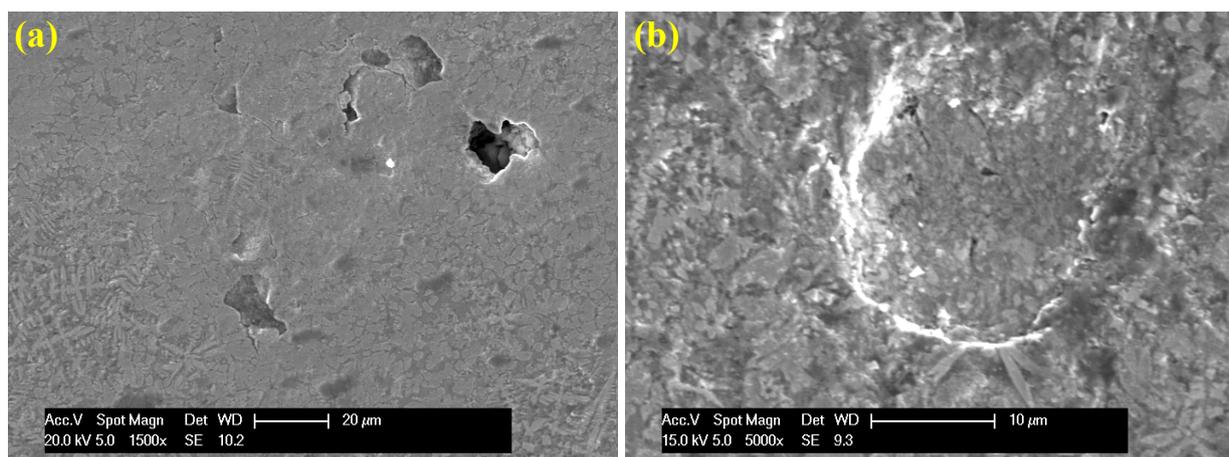


Figure v-35 - Cavités présentes dans les sillons usés des échantillons NiCrBSi-WC (50%) (a) et NiCrBSi-WC (25%) (b).

Dans le cas des dépôts composites de NiCrBSi-WC refondus, une grande cohésion ainsi qu'une ténacité élevée ont été mises en évidence. De plus, les carbures distribués uniformément sont bien insérés dans la matrice NiCrBSi. Il est donc peu probable d'avoir une génération de débris par arrachement cohésif lors de la mise en mouvement. D'après les observations réalisées sur les dépôts contenant 5 et 10% en masse de WC, le problème semble être initié par de l'adhésion. Sur

les mêmes hypothèses de déplacement, les débris arrachés peuvent également mener à la création de chocs. Cependant, il est fortement envisageable que la grande cohésion des dépôts empêche leur écaillage ainsi que tout amorçage et propagation de fissures.

D'après les diagrammes de phases des différents systèmes, la température de fusion du matériau composite augmente avec le taux de WC dans les dépôts, car la présence de bore baisse, ce qui atténue le caractère auto-fondant [V-34]. Il a été démontré que l'usure adhésive par oxydation, est importante dans le cas de matériaux à bas point de fusion [V-11]. Elle s'applique donc davantage aux échantillons à faible teneur en WC. Durant l'essai tribologique, les débris en surface sont enlevés par deux mécanismes importants : la déformation plastique dans le sillon (qui contribue de manière importante à l'augmentation du volume d'usure) et la rupture des débris de phases les plus dures dans la matrice. La très grande dureté des dépôts composites riches en WC leur offre une excellente résistance à l'abrasion. Cependant, la matrice NiCrBSi est moins dure que les carbures et la résistance à l'usure abrasive des dépôts composites est augmentée pour différentes raisons explicitées dans le paragraphe suivant.

En effet, les propriétés mécaniques telles que la cohésion, la ténacité, et la dureté, limitent fortement la pénétration des particules abrasives dans le dépôt composite. Les quelques abrasifs qui parviennent à pénétrer dans le dépôt se heurtent à des particules très dures de WC. Pendant le processus, les abrasifs sont donc écartés du contact limitant toute déformation plastique (aucune déformation spécifique des carbures n'a été observée). Cette considération implique un accroissement de la résistance à l'usure avec le pourcentage massique de WC, ce qui est d'ailleurs observé. Ceci implique que la bille s'use préférentiellement par rapport au dépôt, par un phénomène d'abrasion. Des résultats concordants au sujet de la relation entre la résistance à l'usure et le taux de WC dans une matrice métallique ont été rapportés [V-35, V-36]. Cependant, par rapport à d'autres matrices métalliques comme Co et Ni, la dureté importante de la matrice NiCrBSi et le traitement laser sont ici particulièrement bénéfiques pour augmenter la résistance à l'usure des dépôts [V-37].

L'ajout de WC dans une matrice améliore donc les performances tribologiques du dépôt, ce qui est encourageant pour une substitution au chrome dur, bien que les applications visées puissent être différentes.

5.3.5. Conclusions intermédiaires

L'intérêt de la refusion laser *in situ* pour améliorer les performances tribologiques de dépôts bruts de projection a été mis en évidence. Les performances des dépôts refondus sont très proches de ce qui a pu être observé avec les dépôts réalisés par rechargement laser. A nouveau, la densité d'énergie laser est un paramètre important à considérer, avec un effet direct sur les résultats. De plus les bons résultats mécaniques du procédé de refusion laser *in situ* appliqué à un alliage NiCrBSi rendent envisageable cette solution pour remplacer le chrome dur. L'ajout de WC dans la matrice base nickel vient renforcer de plus la résistance à l'usure des dépôts.

Cependant, la substitution du chrome dur suppose des dépôts capables de résister à l'usure et/ou à la corrosion. Ce point est abordé par la suite.

5.4. Résistance à la corrosion des dépôts

A l'instar de l'étude tribologique précédente, il apparaît nécessaire de présenter les résultats obtenus en corrosion par le chrome dur avant de passer aux solutions alternatives. Ces résultats serviront de base à la comparaison avec les dépôts réalisés par voie sèche.

5.4.1. Cas des dépôts électrolytiques de chrome dur

La résistance à la corrosion de ce type de dépôt est bien connue [V-38], et elle est principalement due au comportement passif du chrome. Cependant, les chapitres 1 et 4 ont mis en évidence une microfissuration d'autant plus inévitable que le dépôt est épais (formation d'hydrures de chrome durant la réalisation du dépôt).

Le test en brouillard salin permet d'observer l'évolution (modification de coloration) de la surface d'échantillons au cours du temps [V-39]. Lors de ce test, le dépôt présente dès 230 h l'apparition de premières traces blanches (qui correspondent à la rouille blanche). Les premières traces rouges (qui correspondent à la rouille rouge) apparaissent ensuite après 500 h. L'analyse chimique réalisée par EDS sur les produits de corrosion a révélé principalement une présence d'oxydes de fer à la surface du dépôt. Il semblerait alors que ces produits de produits de corrosion soient issus du substrat atteint par l'électrolyte en empruntant le réseau de microfissures. Comme l'ont démontré Natishan *et al.*, l'agressivité immédiate de ce test accéléré ne permet pas la mise en place de la couche protectrice de Cr_2O_3 dans un délai acceptable [V-40]. La figure v-36 présente les courbes de polarisation enregistrées pour le dépôt de chrome dur. Il s'agit de courbes types, $I = f(E)$, qui permettent de d'estimer les phénomènes susceptibles de se produire en fonction du milieu considéré (NaCl ou H_2SO_4). Ces courbes correspondent aux enregistrements réalisés sur dix échantillons différents (par électrolytes).

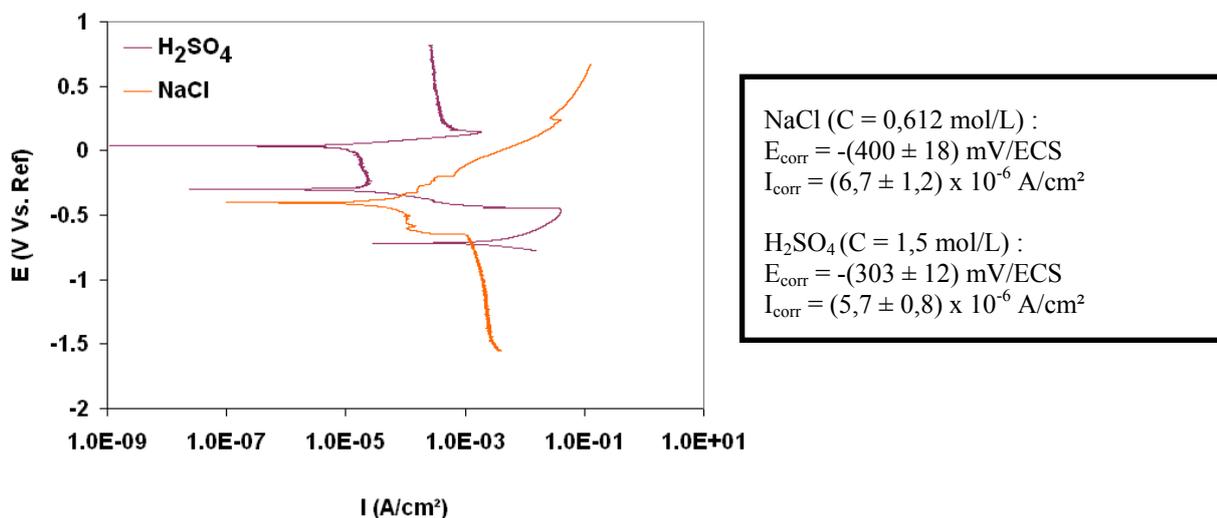


Figure v-36 - Courbes de polarisation typiques obtenues avec différents électrolytes pour un dépôt de chrome dur (résultats obtenus pour 10 essais, pour chaque milieu).

Si tous les échantillons de chrome semblent réagir de la même manière (quels que soient les paramètres utilisés), il n'en est pas de même en fonction de l'électrolyte utilisé (H_2SO_4 ou NaCl). Les valeurs maximum et minimum des densités de courant restent relativement faibles dans H_2SO_4 , ce qui indique également la bonne résistance du dépôt électrolytique dans ce milieu. D'après l'allure caractéristique de la courbe, en milieu acide, l'action oxydante de SO_4^{2-} augmente la

formation d'une couche passivante en surface, qui protège le dépôt. En effet, la densité de courant minimum ($I = 1,2 \times 10^{-6}$ A/cm²) observée à -300 mV est caractéristique de ce phénomène. La densité de courant maximum, correspondant au pic ($I = 3,9 \times 10^{-2}$ A/cm²) est observée vers -455 mV, en raison de l'activation des phénomènes de corrosion de la surface métallique.

En revanche dans NaCl, il a été démontré que les ions chlorures peuvent modifier (chimiquement) localement la fine couche d'oxyde de passivation (Cr₂O₃), ce qui favorise la piqûration [V-41]. De par leur petite taille, les ions chlorures sont plus mobiles que les sulfates, ce qui leur permet de pénétrer facilement dans les microfissures du dépôt qui deviennent alors les sites préférentiels de l'initiation de la corrosion. Cependant, la valeur maximum de I relativement élevée ($I = 3,9 \times 10^{-2}$ A/cm²) peut signifier une dissolution du substrat durant l'essai (qui a été observée pour le test en brouillard salin), et ainsi les produits de corrosion atteignent le substrat en acier.

Parmi les dépôts susceptibles de remplacer le chrome dur, figurent les revêtements d'aciers inoxydables austénitiques rechargés laser, qui présentent des performances environnementales satisfaisantes. La bonne résistance à la corrosion dans de nombreux milieux agressifs de ces dépôts est bien illustrée dans la littérature [V-42, V-43], mais ils ont montré une faible résistance à l'usure (§ 5.3.3.1.). En revanche l'alliage NiCrBSi a montré à la fois de bonnes performances environnementales et une bonne résistance à l'usure. Il semble donc judicieux de comparer à nouveau ce matériau avec le chrome dur en fonction de la technologie appliquée pour le déposer.

5.4.2. Résistance à la corrosion des dépôts de NiCrBSi

Plusieurs facteurs peuvent influencer la résistance à la corrosion d'un dépôt, comme sa composition chimique, sa microstructure, ses défauts (porosité, contraintes résiduelles...), son taux d'oxygène... La composition chimique de tous les alliages étant similaire (excepté le taux de O₂) quelle que soit la technologie utilisée pour réaliser les dépôts, les mécanismes de corrosion dépendront donc principalement des microstructures des dépôts.

5.4.2.1. Etude des dépôts bruts de projection

L'observation par microscopie optique des échantillons bruts de projection lors du test en brouillard salin, a révélé l'apparition de traces de corrosion blanche après 260 h et de corrosion rouge après 650 h. Ces résultats apparaissent donc meilleurs que ceux du chrome dur. Cependant, pour les mêmes raisons structurales (structure lamellaire avec des porosités), les échantillons semblent altérés. En effet, les premières traces de corrosion semblent se développer sur les porosités et sur les particules infondues.

La figure v-37 présente les courbes de polarisation des dépôts bruts de projection réalisées dans différents électrolytes. Il s'agit à nouveau de courbes types, qui correspondent aux enregistrements réalisés sur dix échantillons différents (par électrolytes).

Dans NaCl, l'échantillon montre une augmentation de la densité de courant peu rapide, mais régulière avec l'augmentation du potentiel et un petit palier, entre -150 et 0 mV, où la valeur de I augmente rapidement avec le potentiel appliqué. Ce palier se termine aux environs de 0 V/ECS, correspondant au potentiel de piqûre, E_p à partir duquel la densité de courant augmente fortement. Plus la valeur de E_p est grande, meilleure est la résistance à la piqûration. La valeur de E_p , bon indicateur de l'apparition des premières traces de corrosion, est dans ce cas assez faible.

A l'inverse, dans la solution acide, I présente des valeurs plus faibles, la corrosion causée par les ions Cl^- s'avère donc plus sévère que celle causée par H_2SO_4 . Le potentiel de corrosion est supérieur ($E_{\text{corr}} (\text{NaCl}) = -288 \text{ mV/ECS}$) à celui du chrome dur ($E_{\text{corr}} (\text{NaCl}) = -400 \text{ mV/ECS}$), en revanche, la densité de courant est elle supérieure, ce qui implique une cinétique de corrosion plus rapide.

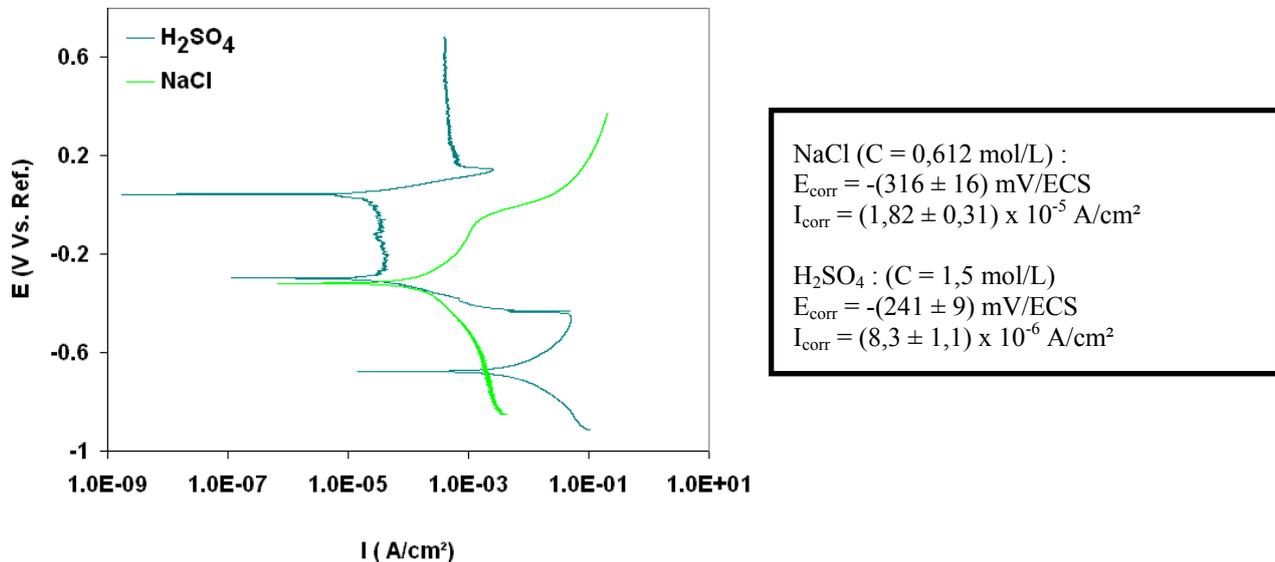


Figure v-37 - Courbes typiques de polarisation d'un dépôt NiCrBSi réalisé par projection plasma (moyennes de 10 essais).

Dans tous les cas, il est possible que la forte porosité des dépôts ($4,2 \pm 0,4\%$) et les défauts microstructuraux puissent augmenter la densité de courant I , en facilitant l'infiltration de l'électrolyte dans le dépôt et la rétention de produits de corrosion sur la surface de l'échantillon. Il est alors envisageable que les produits de corrosion atteignent le substrat en acier (beaucoup moins noble que le dépôt) et qu'un couplage galvanique s'installe entre le dépôt et le substrat. La dissolution de ce dernier et la mise en place d'une corrosion cavernueuse à l'interface (qui joue le rôle d'un interstice), peuvent donc affecter le pouvoir protecteur du dépôt [V-44] (Figure v-38a). Dans le cas de grosses porosités, des phénomènes de corrosion localisée ont été observés. La composition chimique à l'intérieur et à l'extérieur des porosités ne variant pas, la variation de potentiel ne peut être causée que par la nature du milieu considéré (NaCl, C = 0,612 mol/L). L'analyse chimique réalisée à la surface de l'échantillon met justement en évidence la présence d'oxydes de fer issus de la corrosion du substrat, canalisés ensuite par le biais des défauts vers la surface où ils s'accumulent enfin.

Un couple galvanique se forme alors entre le substrat (l'anode) et le dépôt (la cathode) lorsque la connexion électrolytique est établie entre ces deux éléments. Les mécanismes de corrosion du substrat et du dépôt sont alors très différents : dans le premier cas, la corrosion ne se produit qu'à la surface, alors que la corrosion du dépôt peut se produire dans sa partie interne. L'électrolyte pénètre dans le dépôt par les porosités et atteint à l'interface le substrat en acier, où une réaction cathodique peut alors se produire (Figure v-38b). Les phénomènes de corrosion du substrat peuvent conduire alors à la production d'ions métalliques (formés à l'anode) qui peuvent se combiner avec OH^- (formé à la cathode) pour former des composés de type $\text{M}(\text{OH})_n$. Par ailleurs, si des cations métalliques stagnent dans les défauts du dépôt, des ions Cl^- sont susceptibles de se retrouver dans ces défauts pour assurer l'équilibre électrochimique, et former ainsi des composés de type MCl_n .

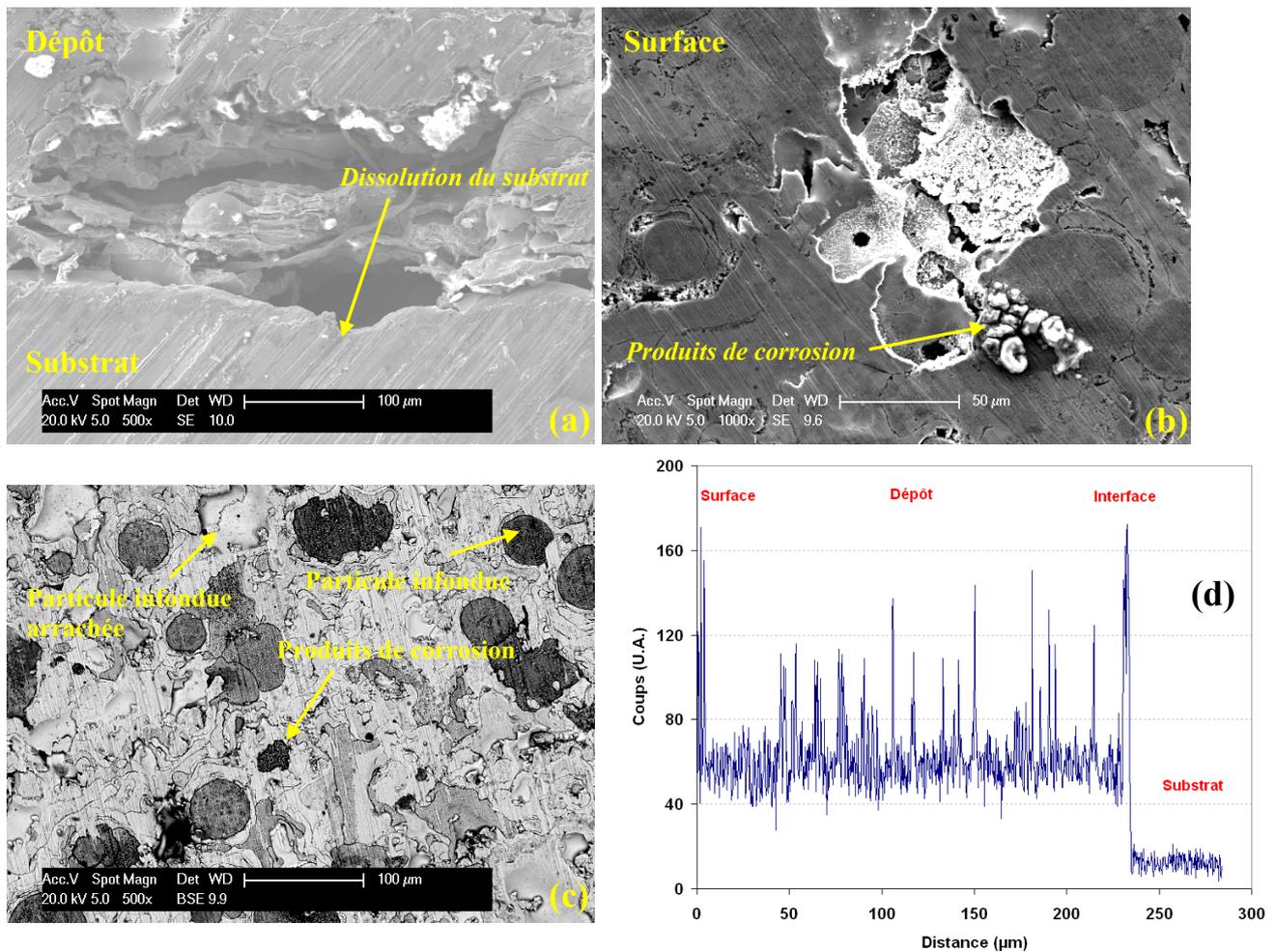


Figure v-38 - Observations du dépôt brut de projection après un essai de corrosion dans NaCl (3,5% en masse ; $C = 0,612 \text{ mol/L}$) en coupe (a), en surface (b) et (c) et évolution de la teneur en élément chlore en utilisant la méthode EDS (d).

Le principal problème des dépôts bruts de projection concerne alors les connexions que peuvent présenter les porosités, facilitant ainsi la pénétration de l'électrolyte jusqu'au substrat [V-45]. La présence de porosités affaiblit la cohésion du dépôt, déjà limitée par l'empilement des lamelles. Dans ce cas, une grande différence de potentiel entre le dépôt et le substrat est alors établie.

L'observation de la surface du dépôt brut de projection après un essai de corrosion a révélé la présence de traces de macro corrosion (Figure v-38b). La corrosion semble se former préférentiellement au niveau des porosités, des microfissures, des lamelles et des particules infondues. De plus, il semble que les particules infondues soient plus affectées par la corrosion (Figure v-38c). En effet, sur la représentation en électrons rétrodiffusés (MEB) (Figure v-38c), ces particules infondues apparaissent très sombres, comme les produits de corrosion, ce qui peut traduire une attaque corrosive [V-46]. Le développement de la corrosion peut entraîner alors le détachement de certaines parties du dépôt. En effet, suite à la formation et l'accumulation des produits de corrosion, des contraintes de traction (dont l'amorçage est facilité par la dureté et la nature relativement fragile du dépôt) peuvent se développer et altérer la morphologie du dépôt (détachement des lamelles, arrachement de particules infondues...) (Figure v-38c). Des espaces supplémentaires apparaissent alors pour favoriser le passage de l'électrolyte jusqu'au substrat. A la suite de l'essai d'immersion, le chlore absent de la composition chimique initiale des dépôts, devient présent à l'interface (Figure v-38d). Cette figure révèle en effet une présence de Cl très

marquée à la surface du dépôt et une concentration hétérogène dans le dépôt. Les pics observés correspondent probablement à une rétention d'électrolyte dans les porosités, sans que le dépôt ne soit saturé en chlore.

Dans l'électrolyte H_2SO_4 ($C = 1,5 \text{ mol/L}$), le mécanisme apparaît similaire, et des sulfures ont été observés dans les défauts du dépôt. Les phénomènes de corrosion sont peu agressifs sur le dépôt grâce à la présence d'éléments comme Ni, Cr et Si. Mais une fois que le substrat est atteint, la corrosion s'accroît. La formation des produits de corrosion résulte d'une expansion des défauts du dépôt. Les contraintes de compression augmentent avec la formation continue de sulfures, jusqu'à causer une délamination au niveau de l'interface. Une corrosion cavernueuse peut alors s'initier également. A nouveau, la forte valeur de I conforte l'idée du rôle des porosités et des microfissures entre les lamelles qui permettent la pénétration de l'électrolyte et vont mettre en place un couple galvanique entre le dépôt et le substrat.

La spectroscopie d'impédance a également été utilisée pour quantifier certains changements dans les processus de dégradation des dépôts bruts de projection. L'interprétation de l'impédance d'un système est basée sur l'analyse du circuit équivalent (résistances et condensateurs). Il attribue à chaque élément passif du circuit une signification selon le comportement électrochimique du dépôt dans l'électrolyte considéré, ce qui permet de simuler certains processus. Le circuit équivalent est représenté figure v-39. Défini grâce au logiciel ZSimpWin, d'après l'examen des courbes dans la représentation de Nyquist ou de Bode, ce circuit permet d'extraire des constantes de temps, qui sont représentées par des demi-cercles (Nyquist) ou des crêtes (Bode). Durant les premiers instants d'immersion, la réponse du système peut être représentée par un circuit équivalent simple, constitué d'une phase constante (C_d), qui représente la capacité du dépôt. Elle est connectée en parallèle à une résistance du dépôt (R_d) et une résistance additionnelle, en série, correspondant à la résistance de l'électrolyte (R_e) (Figure v-39a).

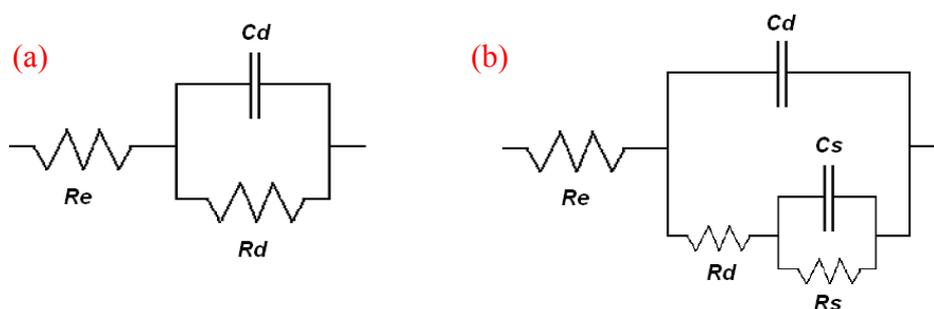


Figure v-39 - Circuits équivalents utilisés pour décrire le comportement du dépôt NiCrBSi réalisé par projection APS dans une solution de NaCl ($C = 0,612 \text{ mol/L}$).

Sur la figure v-40a, dans la représentation de Bode, deux crêtes sont observées à 30 et 40°. Elles correspondent donc à deux constantes de temps. Celle qui apparaît aux fréquences intermédiaires ($\sim 40^\circ$), englobe les informations du dépôt, tandis que celle observée aux plus basses fréquences ($\sim 30^\circ$), correspond à la réponse du substrat. Dès lors que les porosités permettent la pénétration de l'électrolyte jusqu'à ce dernier, il se produit une corrosion localisée, avec la mise en place du deuxième circuit équivalent - circuit de Randles (Figure v-39b).

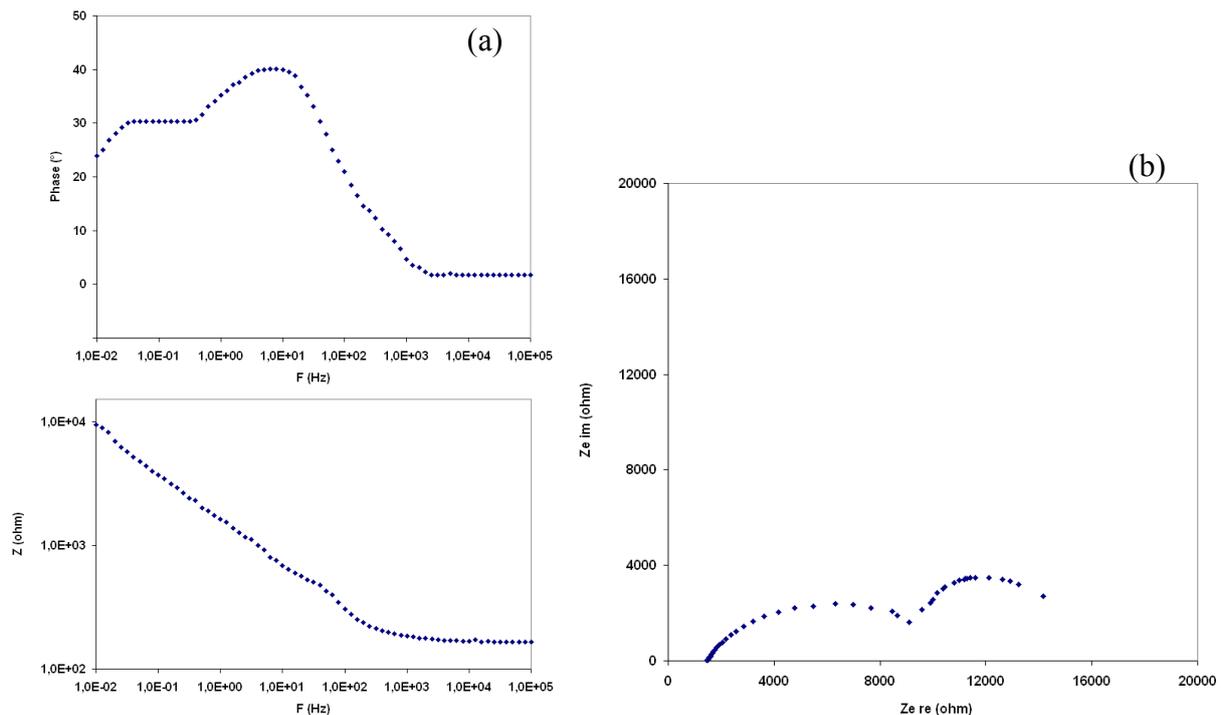


Figure v-40 - Diagrammes d'impédance typiques (représentatifs de 10 essais) dans la représentation de Bode (a) et de Nyquist (b) du dépôt NiCrBSi réalisé par projection plasma (même milieu NaCl).

Dans la représentation de Nyquist (Figure v-40b), il est possible d'observer deux demi-cercles, avec un angle d'environ 45° entre l'axe réel (abscisse) et la première boucle obtenue. Cela peut correspondre à la diffusion de l'oxygène. Ce type de comportement suggère une distribution de courant inégale à l'électrode de travail (la surface du dépôt) [V-47]. Cette hétérogénéité semble confirmée par le décentrage des arcs de cercle par rapport à l'axe des abscisses. Dans un deuxième temps, lorsque le temps d'immersion est suffisant et que le substrat est atteint par l'électrolyte, deux arcs sont observés (Figure v-40b). Le circuit équivalent est alors différent (Figure v-39b) et tient compte essentiellement de l'effet des porosités. Le condensateur, C_s représente la capacité de l'interface électrolyte / substrat. Plus le temps d'immersion croît et plus l'électrolyte pénètre à travers un nombre important de porosités, ce qui accroît la surface du substrat exposée à la corrosion. Enfin R_s modélise la résistance de polarisation qui représente l'interface substrat / électrolyte au fond des porosités. Ces résultats peuvent être confortés par des observations équivalentes [V-48].

En conclusion, la corrosion des dépôts NiCrBSi brut de projection n'est pas causée par une corrosion sélective des éléments présents dans l'échantillon. La corrosion se produit dans un premier temps sur la surface du dépôt autour des différents défauts caractéristiques de ce type de revêtements. Puis elle se développe en pénétrant dans le dépôt par les chemins formés par ces défauts. L'optimisation de la microstructure de ces dépôts par un traitement de refusion semble être alors une bonne solution pour améliorer le comportement vis-à-vis de la corrosion.

5.4.2.2. Influence du traitement de refusion laser *in situ*

De la même façon que précédemment, les dépôts traités par refusion laser sont analysés par des essais en brouillard salin. Les premières traces de corrosion blanche sont observées après 430 h (au lieu de 260 h pour les dépôts bruts de projection) et celles de corrosion rouge sont observées après 900 h (650 h pour les dépôts bruts de projection). L'action protectrice de la refusion laser semble alors efficace.

Les courbes de polarisation des dépôts traités par refusion laser sont présentées à la figure v-41. Dans un premier temps, il est possible de remarquer que le potentiel de corrosion des dépôts refondus est plus élevé que celui des dépôts bruts de projection (dans NaCl, E_{corr} (refusion) = -288 mV/ECS et E_{corr} (APS) = -316 mV/ECS et dans H₂SO₄, E_{corr} (refusion) = -241 mV/ECS et E_{corr} (APS) = -299 mV/ECS) ; et la densité de courant de corrosion est plus faible (dans NaCl, I_{corr} (refusion) = $2,3 \times 10^{-6}$ A/cm² et I_{corr} (APS) = $1,82 \times 10^{-5}$ A/cm² et dans H₂SO₄, I_{corr} (refusion) = $7,7 \times 10^{-8}$ A/cm² et I_{corr} (APS) = $8,3 \times 10^{-6}$ A/cm²). Ces résultats indiquent donc une amélioration de la résistance à la corrosion de ces dépôts.

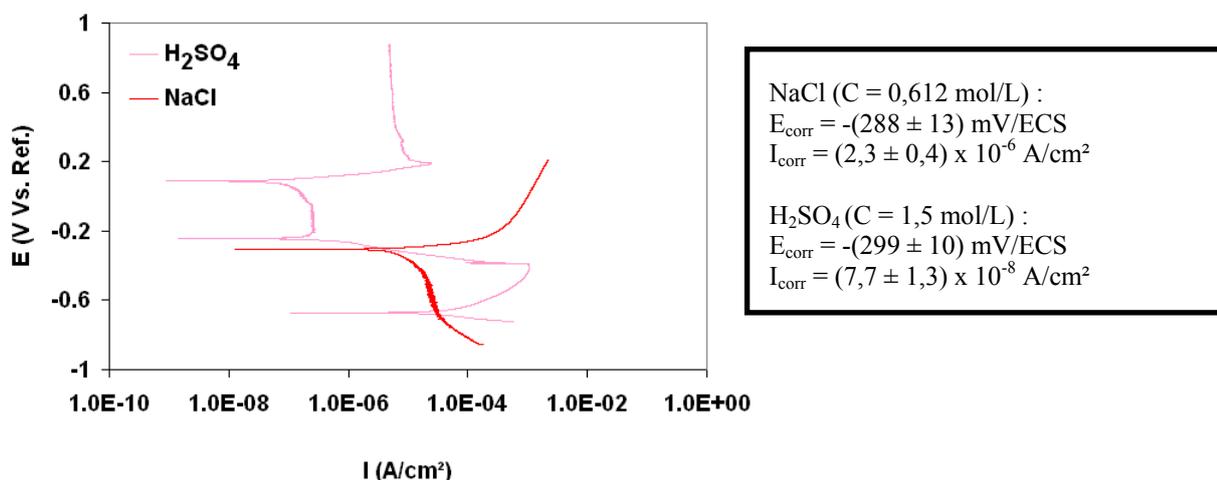


Figure v-41 - Courbes typiques de polarisation (représentatives de 10 essais) obtenues dans différents électrolytes d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ* ($D = 1875$ W/mm²).

Les courbes enregistrées en milieu H₂SO₄ présentent des valeurs de densité de courant inférieures à celles rencontrées dans la solution de NaCl. En raison de la forte mobilité des ions Cl⁻, la corrosion causée par les ions Cl⁻ s'avère donc plus sévère que celle causée par SO₄²⁻ [V-49]. L'évolution des valeurs du potentiel de corrosion vers un accroissement montre néanmoins un anoblissement de la surface avec formation d'un film passif [V-50]. Inversement, une diminution de E_{corr} peut indiquer la formation d'une couche poreuse d'hydroxydes ralentissant le taux de corrosion, sans protéger le dépôt contre davantage de corrosion [V-38]. Ce dernier cas est observable avec H₂SO₄, impliquant une protection partielle par le film formé à la surface du dépôt.

Les courbes réalisées dans NaCl montrent une augmentation très rapide des valeurs de la densité de courant à mesure que le potentiel appliqué augmente. Ces courbes présentent assez vite un état passif (palier) sans transition de l'état actif à l'état passif et sans phénomène de piqûration. Les résultats indiquent alors que le dépôt de NiCrBSi refondu a une bonne résistance à la corrosion dans la solution de NaCl en raison de la conservation de l'état passivé de la surface, montré par les courbes potentiodynamiques de polarisation. En revanche, les courbes obtenues dans H₂SO₄ présentent cette transition car le milieu acide peut empêcher l'établissement d'un film protecteur pour un potentiel trop faible. Le milieu H₂SO₄ entraîne donc une forte valeur de la densité de courant suivie d'un palier correspondant à un film passif où les sulfates ne pénètrent pas.

Ainsi les résultats observés montrent des comportements différents en fonction de l'électrolyte utilisé, ce qui implique la formation de deux types de films protecteurs. Si le film est compact et couvrant, un état stable de passivation est remarqué. En revanche, si un film unidimensionnel d'oxygène adsorbé est formé sur la surface du dépôt dans un électrolyte, ce film peut bloquer la dissolution de l'alliage sans le protéger totalement. Dans ce cas, des atomes d'oxygène peuvent prendre la place d'ions métalliques ainsi que de molécules d'eau. Un nouvel état

électrochimique se forme alors et bloque les ions métalliques. Les ions OH^- présents à la cathode (le dépôt) seront logiquement captés par les cations métalliques présents sur la surface métallique du dépôt pour former les films d'hydroxydes puis d'oxydes identifiés par la suite. En effet, par DRX, divers éléments, tels que Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , SiO_2 et Fe_2O_3 ont été observés après les essais réalisés dans NaCl , tandis que d'autres, comme Ni_2O_3 , NiO , SiO_2 et Ni_2SO_4 ont été observés après les essais réalisés dans H_2SO_4 . Compte tenu de la nature de ces éléments, il peut être avancé que le chrome n'assure plus la protection dans le film d'oxyde en milieu H_2SO_4 .

Bien que la composition chimique de la surface soit modifiée, aucune modification dans le volume, ni même de dissolution du substrat n'a pu être observée à l'interface après l'essai. Les éléments présents initialement dans le milieu corrosif (Cl^- , Na^+ , H_2O , H^+ ...) peuvent se combiner avec les ions en solution provenant des éléments du dépôt, à savoir Ni, Cr, B, Si ou Fe, pour former les produits de corrosion. Parmi ces éléments, le fer est celui qui est le plus oxydable [V-51]. Bien que la corrosion de NiCrBSi ne soit pas sélective, le fer peut en effet se corroder préférentiellement, ce qui explique les traces de Fe trouvées à la surface des dépôts refondus. Cependant, les pourcentages massiques sont relativement faibles et aucune piqûre n'a été observée sur la surface des dépôts refondus. A titre de comparaison par rapport aux autres procédés, il apparaît alors dans le cas des dépôts refondus, que l'électrolyte ne pénètre absolument pas dans les dépôts en raison de la compacité de ces échantillons.

Les densités de courant de corrosion sont présentées dans le tableau v-12. En informant sur la vitesse de corrosion, il apparaît que la densité de courant de corrosion des dépôts refondus est plus faible que celle des dépôts bruts de projection quel que soit l'électrolyte. De plus, ces dépôts présentent une bonne résistance à la piqûration dans NaCl , car aucun potentiel de piqûre (E_p) n'est observé (Tableau v-12).

Tableau v-12 - Valeurs des densités de courant et des potentiels de corrosion (dans différents électrolytes), d'un dépôt de NiCrBSi réalisé par différentes technologies et d'un dépôt électrolytique de chrome dur.

	Projection APS	Refusion laser <i>in situ</i> ($D = 1875 \text{ W/mm}^2$)	Chrome dur
$E_{\text{corr}} (\text{NaCl})$ (mV/ECS)	- (316 ± 16)	- (288 ± 13)	- (400 ± 18)
$E_{\text{corr}} (\text{H}_2\text{SO}_4)$ (mV/ECS)	- (241 ± 9)	- (299 ± 10)	- (303 ± 12)
$I_{\text{corr}} (\text{NaCl})$ (A/cm ²)	$(1,82 \pm 0,31) \times 10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$(6,7 \pm 1,2) \times 10^{-6}$
$I_{\text{corr}} (\text{H}_2\text{SO}_4)$ (A/cm ²)	$(8,3 \pm 1,1) \times 10^{-6}$	$(7,7 \pm 1,3) \times 10^{-8}$	$(5,7 \pm 0,8) \times 10^{-6}$

Il peut être constaté de plus que les valeurs de I_{corr} pour les dépôts refondus sont plus faibles par rapport aux dépôts bruts de projection, mais également par rapport aux dépôts de chrome dur microfissurés, ce qui indique une meilleure résistance à la corrosion. Les valeurs de E_{corr} sont également plus faibles. Ces résultats indiquent donc que les dépôts de NiCrBSi refondus pourraient être une bonne alternative au dépôt de chrome dur dans une application anti-corrosion. La réduction de la présence de défauts dans les dépôts étudiés (porosité, structure lamellaire, particules infondues...) améliore la résistance à la corrosion. Le traitement de refusion laser *in situ* s'avère donc tout à fait avantageux dans ce domaine.

5.4.2.3. Influence de la densité d'énergie laser

Selon les valeurs de densité d'énergie laser utilisées 1250 et 1875 W/mm^2 , les dépôts refondus présentent une répartition différente des carbures et des borures dans la matrice, sans révéler de différence au niveau de leur composition chimique. Comme l'illustre la figure v-42, l'allure des courbes potentiodynamiques - enregistrées pour un test de corrosion en milieu NaCl - s'avère similaire, avec un léger écart de 30 mV au niveau des potentiels de corrosion E_{corr} en faveur

de la valeur $1875\text{W}/\text{mm}^2$. Les processus de corrosion suivent donc le même mécanisme puisque la valeur de I_{corr} est semblable dans les deux cas, plus faible que celle obtenue avec le dépôt brut de projection, indiquant l'effet bénéfique du processus de refusion. Dans les deux cas, aucun potentiel de piqûration (E_p) n'est observé indiquant la très bonne résistance à la corrosion localisée, en raison des microstructures denses et la formation, dans les deux cas d'un film d'oxydes. La proximité de composition chimique explique qu'aucune distinction claire n'ait été établie.

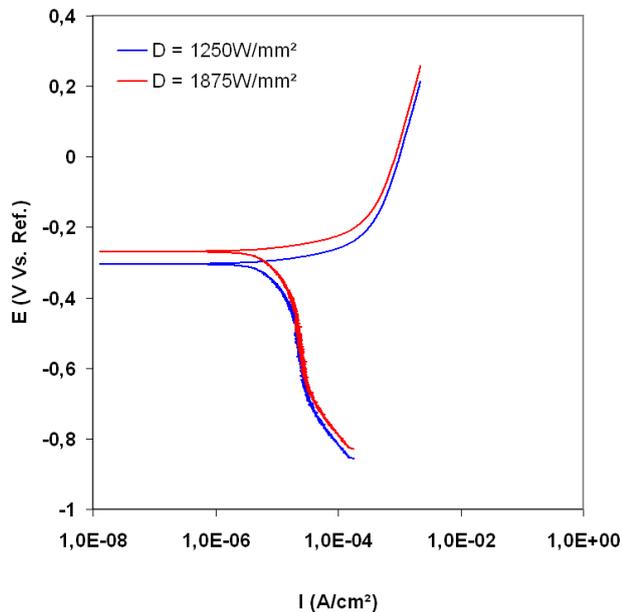


Figure v-42 - Courbes de polarisation des dépôts refondus en fonction de la densité d'énergie laser (dans NaCl, $C = 0,612\text{ mol/L}$) (10 essais représentatifs dans les deux cas).

En effet, les courbes de polarisation pour les deux dépôts sont semblables et montrent un comportement passif typique au niveau de la branche anodique. Il est représenté par les faibles courants mesurés sur un large intervalle du potentiel. Les dépôts refondus sont moins susceptibles à la propagation de la corrosion par rapport au dépôt brut de projection, car les valeurs de densité de courant observées sur la branche anodique, pour des valeurs de potentiel analogues, sont plus faibles.

Les deux échantillons refondus *in situ* présentent donc le même comportement à la corrosion. Il n'y a pas de dissolution du substrat et l'électrolyte n'atteint pas l'interface dépôt / substrat en raison de leur densité élevée, et de l'absence de défaut dans leurs microstructures. Mais des espèces intermédiaires de type CIMO (représentées par les zones « Z1 ») peuvent se former sur la surface de ces deux dépôts. De par l'action des ions Cl^- , une destruction ponctuelle du film d'oxyde semble réalisable (Figure v-43), ce qui ne se correspond pas à l'ensemble de la surface du revêtement (« Z2 », figure v-43).

La spectroscopie d'impédance a également été utilisée pour quantifier certains changements dans les processus de dégradation des dépôts refondus (Figure v-44). Pour les deux dépôts refondus, un seul pic est observé dans la représentation de Bode et une seule boucle dans la représentation de Nyquist. Ce premier constat permet de confirmer que le substrat n'est donc pas atteint lors de l'essai, quel que soit le temps d'immersion. L'angle formé entre les boucles et l'axe réel (en abscisse) est proche de 75° et 80° , ce qui laisse supposer ainsi une bonne résistance du matériau vis-à-vis du milieu environnant. Dans la représentation de Bode, un maximum proche de 40° est observé aux faibles et moyennes fréquences. Cela indique qu'il y a une constante de temps simple. Par ailleurs, la position de la crête associée au dépôt de NiCrBSi n'a pas montré de changements

avec la durée d'exposition, indiquant alors une stabilité du dépôt. De ce fait, les dépôts montrent une résistance à la corrosion très stable, avec une diminution de la valeur d'impédance pendant le processus de corrosion.

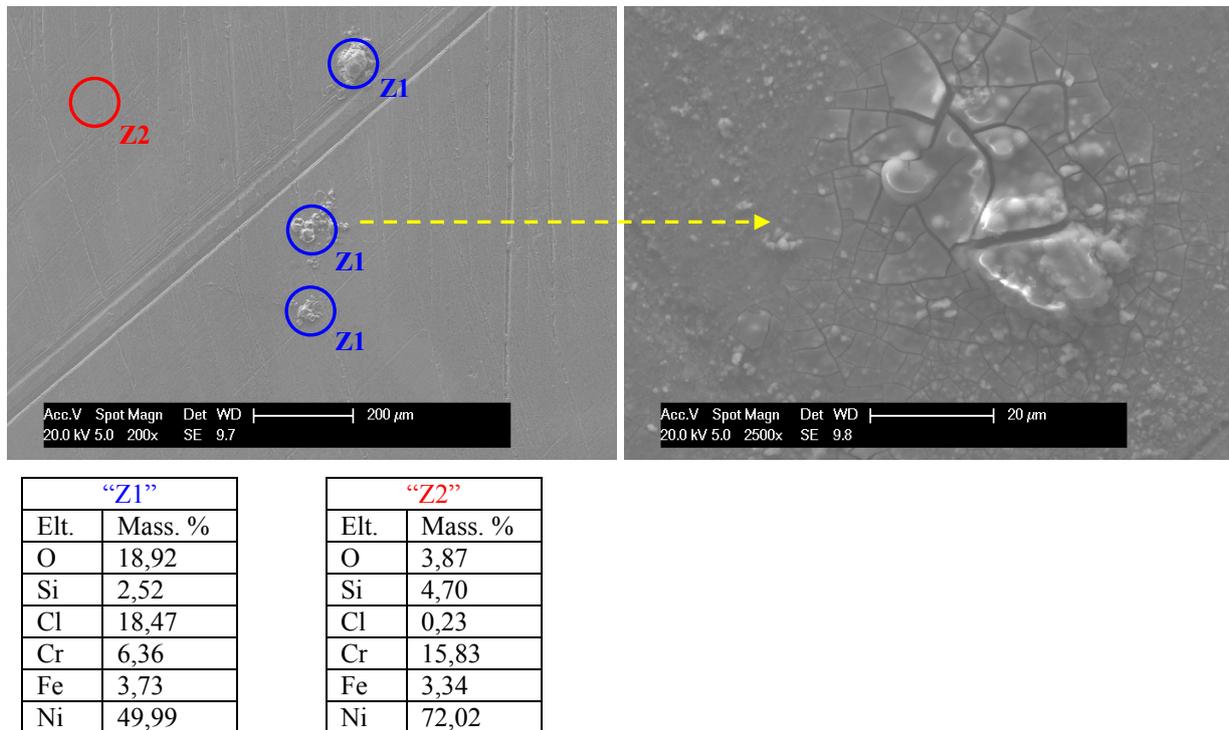


Figure v-43 - Observation et analyse chimique des produits de corrosion (Z1) formés à la surface des dépôts refondus après un essai dans NaCl (C = 0,612 mol/L). Z2 est une zone non corrodée servant à la comparaison.

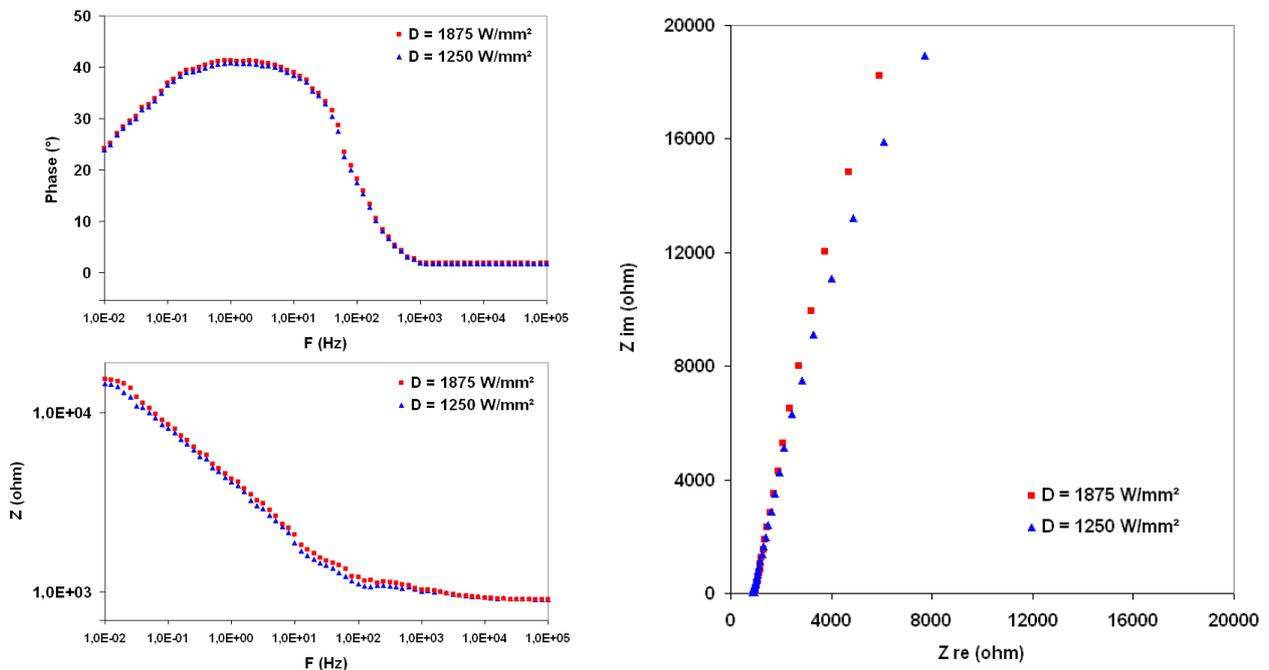


Figure v-44 - Diagrammes d'impédance typiques (10 essais représentatifs) des dépôts refondus en fonction de la densité d'énergie laser dans la représentation de Bode (à gauche) et de Nyquist (à droite).

La densité d'énergie laser impute beaucoup moins de différences aux dépôts refondus pour leur résistance à la corrosion que pour leurs propriétés mécaniques. Le comportement à la corrosion

de l'alliage NiCrBSi refondu est très bon, surtout par rapport au dépôt de chrome dur. Il reste nécessaire d'évaluer maintenant l'influence des particules de WC sur cette propriété.

5.4.2.4. Influence de l'ajout de WC dans la matrice métallique

La figure v-45 présente l'allure typique des courbes de polarisation réalisées sur les dépôts composites. Ces courbes présentent la même allure, avec des densités de courant de corrosion très proches mais néanmoins légèrement décalées. Les cinétiques de corrosion sont du même ordre de grandeur, quel que soit le pourcentage massique de WC. Le potentiel de corrosion est plus négatif (par rapport à NiCrBSi) avec un ajout de WC compris entre 5 et 50%. Il semble qu'un seuil soit atteint dès 10% en masse de WC et les valeurs observées sont très proches, voire identiques pour les deux échantillons les plus riches en WC. La composition chimique différente de ces échantillons composites joue alors un rôle majeur pour expliquer les différences observées de E_{corr} . Il est en effet constaté, dans les conditions expérimentales utilisées (électrolyte NaCl), que les valeurs de E_{corr} évoluent défavorablement à mesure que le pourcentage massique de WC augmente (Tableau v-13). Ce phénomène est probablement lié au phénomène de décarburation des particules de WC déjà observé avec ces échantillons (Chapitre 4) et qui peut ainsi donc limiter la résistance à la corrosion des dépôts composites [V-52].

Tableau v-13 - Potentiels de corrosion et densités de courant de corrosion des dépôts composites dans NaCl (C = 0,612 mol/L).

	E_{corr} (V Vs. Ref)	I_{corr} (A/cm ²)
NiCrBSi-WC (5%)	- (388 ± 11)	(4,49 ± 0,23) x 10 ⁻⁷
NiCrBSi-WC (10%)	- (498 ± 14)	(2,48 ± 0,16) x 10 ⁻⁷
NiCrBSi-WC (25%)	- (504 ± 8)	(2,89 ± 0,09) x 10 ⁻⁷
NiCrBSi-WC (50%)	- (507 ± 10)	(3,82 ± 0,11) x 10 ⁻⁷

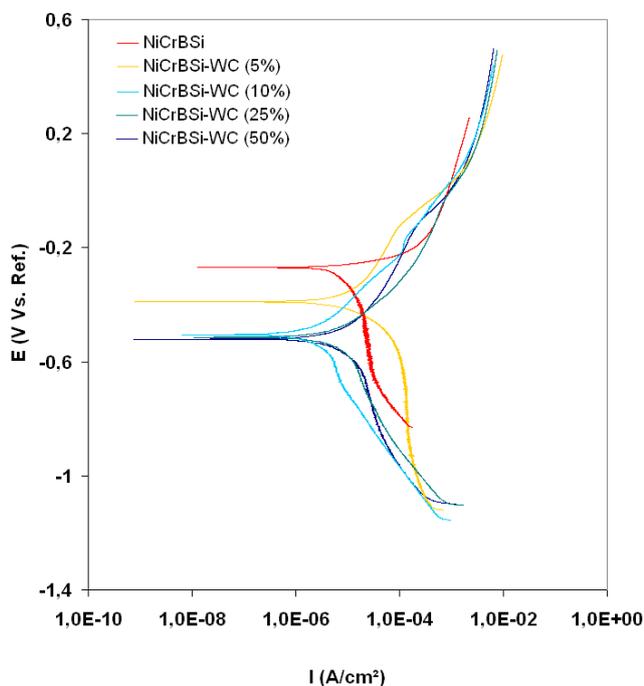


Figure v-45 - Courbes de polarisation des dépôts composites dans NaCl (C = 0,612 mol/L).

L'alliage NiCrBSi a démontré de bonnes performances mécaniques et chimiques. La résistance à la combinaison de ces deux modes de dégradation peut alors être envisagée. La dureté de l'alliage NiCrBSi peut être limitante par rapport à celle d'un matériau comme WC-Co (largement employé pour substituer le chrome dur, dans des applications purement mécaniques). La

composition chimique de cet alliage peut être en revanche un avantage précieux, dans des applications de tribocorrosion.

5.4.3. Comportement des dépôts de NiCrBSi réalisés par refusion laser *in situ* en condition de tribocorrosion simplifiée

Précédemment, il a été établi que les dépôts traités par laser présentaient un mécanisme d'usure adhésive douce par oxydation. Ces dépôts semblent en effet réagir sous l'effet de la température avec le milieu environnant pour former des oxydes. Le terme de corrosion sèche peut alors s'appliquer. Si la couche d'oxydes formée en surface est enlevée par érosion, l'attaque corrosive peut alors se poursuivre. Les deux effets se combinent alors dans un mécanisme d'usure très dommageable.

Afin d'estimer cette propriété particulière, le comportement à l'usure des dépôts de NiCrBSi a été étudié sous conditions de corrosion avancée en utilisant une bille d'acier 100Cr6. Différents échantillons ont été vieillissés en brouillard salin entre 200 et 1200 heures. La résistance à l'usure peut alors être affectée par l'évolution de la surface sous contraintes mécaniques. La figure v-46 présente l'évolution du coefficient de frottement des dépôts de NiCrBSi en fonction du temps de vieillissement. Le coefficient de frottement des dépôts diminue sensiblement pour les échantillons vieillissés 200 h et 400 h ($\mu < 0,6$) ; puis il est du même ordre de grandeur (par rapport à l'échantillon non vieilli) pour un temps de 800 h ; enfin, il augmente pour l'échantillon vieilli 1200 h.

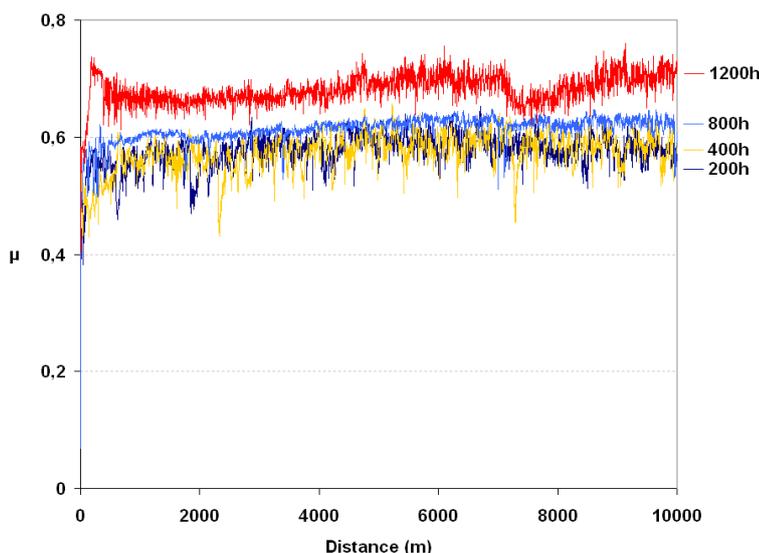


Figure v-46 - Evolution du coefficient de frottement en fonction du temps de vieillissement pour un alliage de NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ*.

L'alliage de NiCrBSi, sous l'effet de la température de l'enceinte ($T \sim 37^{\circ}\text{C}$) et de la durée prolongée du vieillissement est susceptible d'être corrodé par piqûration (attaque très localisée provoquée par des réactifs comme NaCl). En effet, si les premières traces de corrosion apparaissent seulement après 900 h, des piqûres de diverses tailles, relativement bien réparties sur la surface, ont été observées pour une durée de 1200 h dans le brouillard salin (Figure v-47). De plus, les échantillons ayant passé le plus de temps dans le brouillard salin présentent des traces de chlore en surface, qui provient de la condensation, puis de la cristallisation de l'eau salée. Cet élément peut alors réagir durant le contact et modifier les comportements observés jusqu'alors.

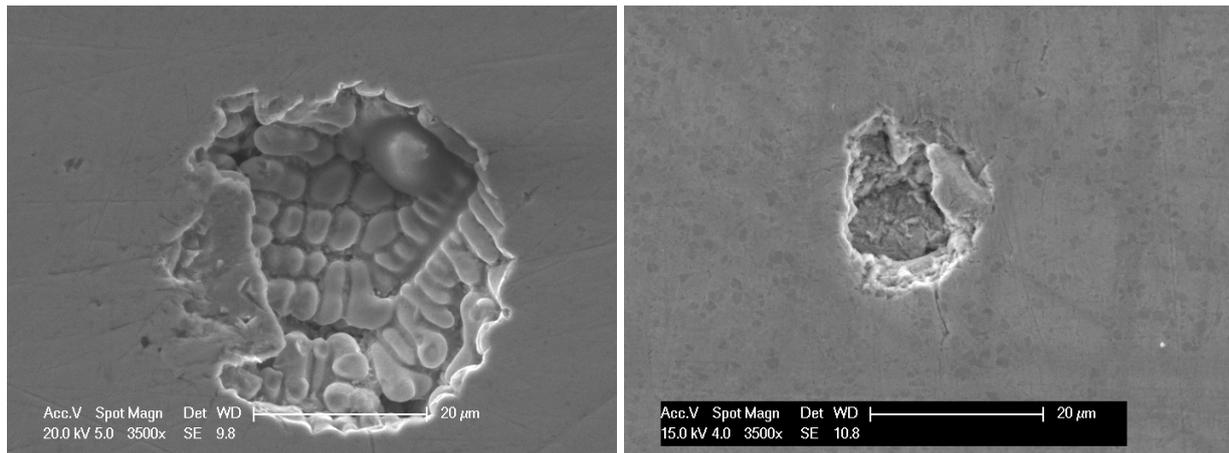


Figure v-47 - Observation de piqûres sur un alliage de NiCrBSi après 1200 h en brouillard salin.

Il est possible que l'évolution de μ soit directement liée à la présence d'oxydes (Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , SiO_2 et Fe_2O_3) créés en surface lors du séjour en brouillard salin. Vu la légère diminution du coefficient de frottement, ce film d'oxydes pourrait s'avérer bénéfique jusqu'à 800 h pour améliorer la tenue au frottement, mais il devient limitant pour un vieillissement de 1200 h. A partir de ce moment, la dégradation du dépôt est beaucoup plus rapide du fait de la présence de piqûres. Dans les autres cas, le vieillissement des dépôts n'a pas engendré de modifications significatives dans la dégradation des dépôts et le mécanisme d'usure par oxydation douce reste prépondérant. La corrosion accélérée de ces dépôts n'est donc pas un facteur limitant pour leur résistance à l'usure.

Dans tous les cas, le mécanisme d'usure adhésive douce par oxydation, avec formation et élimination aléatoire et non cyclique d'oxydes (qui vont influencer le frottement), semble prépondérant. En effet, la présence de creux et de bosses sur les courbes de frottement, caractéristique de l'apparition de phénomènes d'adhésion et d'oxydation est à nouveau observée (§ 5.3.3.2.1.). Cependant, pour l'échantillon vieilli 1200 h, le mode d'usure semble plutôt être une combinaison d'usure adhésive (comme pour les autres échantillons) et d'usure abrasive (spécifique à cet échantillon). En effet, bien qu'il soit difficile de tirer une conclusion uniquement en étudiant les coefficients de frottement, cet échantillon semble se démarquer des autres. Pour la première fois, le coefficient de frottement n'est plus stable avec la distance et montre une légère augmentation à partir de 7500 m. Lorsque le coefficient de frottement est élevé, la composante de traction peut devenir dominante et le point d'application de la contrainte équivalente maximum remonte alors à la surface. Une limite semble atteinte par rapport à l'effet de la corrosion accélérée sur la résistance au frottement des dépôts. De plus, cette différence a été observée sous différentes charges.

L'analyse optique du sillon de cet échantillon vieilli 1200 h montre l'apparition de stries causées par les mouvements des débris d'usure (Figure v-48a et b). L'usure adhésive causerait donc un transfert de matière entre les deux matériaux antagonistes, du fait de la forte solubilité entre Fe et Ni (éléments principaux du dépôt et de la bille). Les stries sur le sillon indiquent cependant plutôt une usure abrasive et ce mécanisme peut être dû soit à une usure à deux corps (bille / dépôt) ou à trois corps (bille / débris d'usure / dépôt) avec une dégradation plus sévère dans ce cas. La transition entre une usure douce et une usure sévère semble donc avoir lieu lorsque le dépôt est vieilli 1200 h. Pour des temps de vieillissement de 0, 200, 400 et 800 heures, il se produit un mécanisme d'usure à deux corps, avec une usure douce produisant relativement peu de dommages.

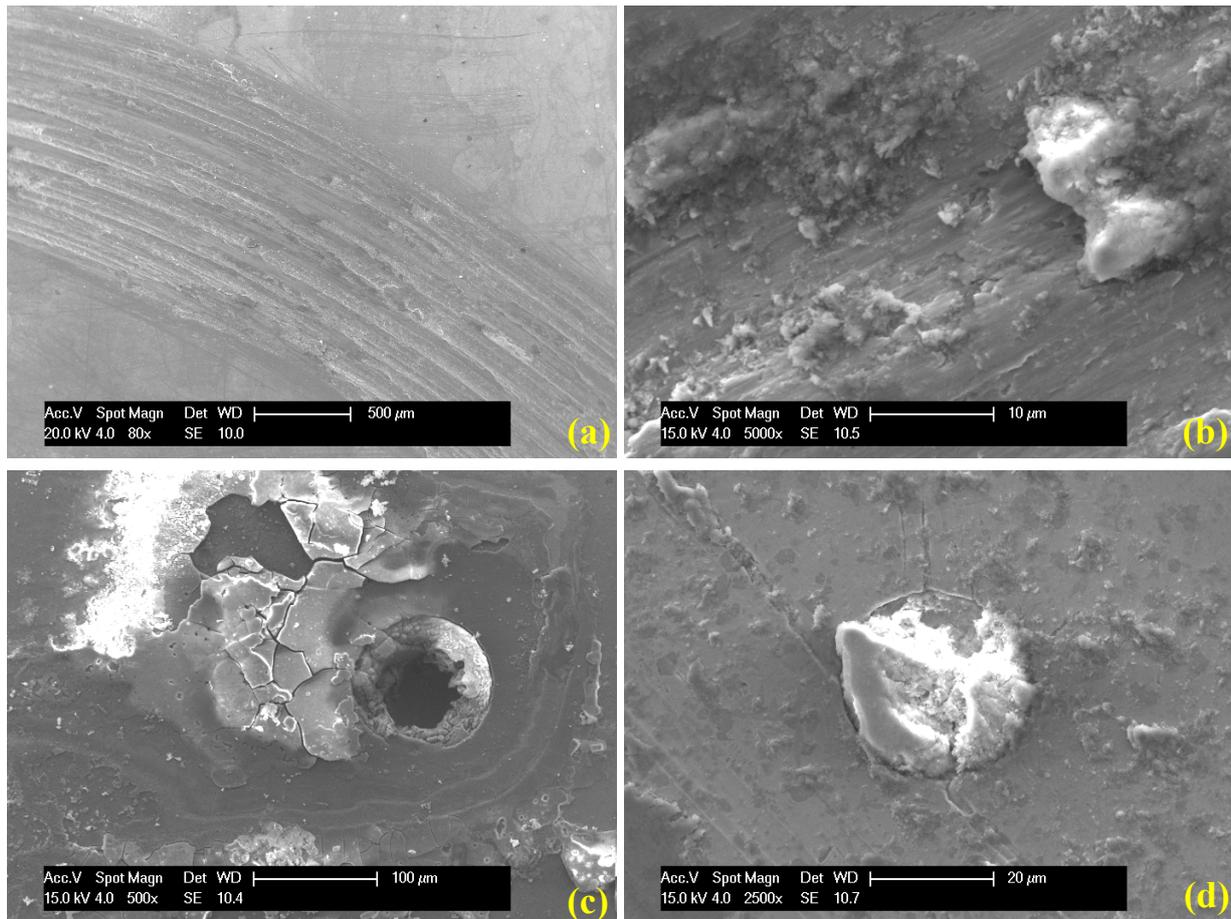


Figure v-48 - Observation de différentes zones dans le sillon de l'échantillon vieilli 1200 h après un essai tribologique.

Les piqûres formées sur cet échantillon influencent néanmoins le système tribologique, car elles vont diminuer l'aire de contact et donc augmenter la pression de contact. Dans ce cas, les débris d'usure non éliminés peuvent venir se loger dans les cavités comme l'illustre les figure v-48c et d. Ces particules emprisonnées, relativement dures s'il s'agit d'oxydes, peuvent se retrouver dans le contact lorsque la piqûre est saturée et venir causer cet effet strié (Figure v-48a et b). Deux mécanismes principaux peuvent alors interagir lors du contact :

- Le retrait continu du film causé par le contact avec le contre corps, puis la reformation du film d'oxydes sur la surface des échantillons.
- L'accumulation des produits de débris dans les piqûres et leur détachement causé par le frottement du contre corps.

Ainsi, ces essais dans un mode de tribocorrosion simplifié ont mis en évidence le bon comportement de l'alliage NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ*. En effet, malgré un état de corrosion avancé (jusqu'à 800 h) le dépôt présente encore une excellente résistance à l'usure. Ce paramètre peut être intéressant pour une utilisation mécanique de longue durée dans un environnement corrosif.

Conclusions du chapitre 5

Les divers paragraphes de ce chapitre ont mis en évidence le bon comportement des dépôts réalisés par refusion laser *in situ*. Tout d'abord, l'adhérence de ces dépôts est supérieure à celle du dépôt brut de projection, mais également à celle du dépôt électrolytique de chrome dur, tout comme leur ténacité. Ensuite, l'étude comparée des propriétés mécaniques des différents dépôts a mis en évidence que la refusion laser conduit à une nette amélioration de la dureté et dans une autre mesure, à une amélioration sensible du module d'élasticité par rapport à la projection APS. En effet, dans ces conditions, les dépôts refondus ont révélé des microstructures offrant des propriétés (dureté, module d'élasticité) similaires aux dépôts de chrome dur. La résistance à l'usure des dépôts est apparue alors améliorée, tout comme la résistance à la corrosion, grâce à leur microstructure très dense. L'ajout de particules de WC dans la matrice métallique s'est avéré néanmoins améliorer la résistance à l'usure sans toutefois montrer un avantage du point de vue de la résistance à la corrosion. Enfin, l'application d'une forte densité d'énergie laser semble améliorer le comportement des dépôts. Le choix d'un système avec NiCrBSi déposé par refusion laser *in situ* semble donc prometteur, d'autant que le comportement de cet alliage dans des conditions de tribocorrosion simplifiées est encourageant.

Références bibliographiques du chapitre 5

- [V-1] B. Etcheverry, Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2006).
- [V-2] G. Marot, J. Lesage, P. Démarécaux, M. Hadad, S. Siegmann, M.H. Staia, Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2080-2085.
- [V-3] B. Siebert, C. Funke, R. Vassen, D. Stöver, Changes in porosity and Young's modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999) 217-223.
- [V-4] D.B. Marshall, T. Noma, A.G. Evans, A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements, *Journal of American Ceramic Society* 65 (1982) 175-176.
- [V-5] A.C. Fischer-Cripps, *Introduction to Contact Mechanics*, Second Edition, Springer (2007).
- [V-6] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press (1987).
- [V-7] A. Frenk, W. Kurz, Formation des microstructures dans les traitements laser. *Laser de Puissance et Traitements des Matériaux*, A.B. Vannes Eds, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp. 195-216 (1991).
- [V-8] H.R. Hertz, Über die Berührung fester elastischer Körper, *Journal für reine und angewandte Mathematik* 92 (1881) 156-171.
- [V-9] G. He, M.H. Müser, M.O. Robbins, Adsorbed layers and the origin of static friction, *Science* 284 (1999) 1650-1652.
- [V-10] J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson, Contact of Nominally Flat Surfaces, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 295 (1966) 300-319.

- [V-11] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, *Engineering Tribology*, Butterworth-Heinemann (2005).
- [V-12] H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces. TM Volume 4 - traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR) (2003).
- [V-13] K.N. Strafford, P.K. Datta, C.G. Googan, *Coatings and Surface Treatment for Corrosion and Wear Resistance*, Ellis Horwood Ltd (1984).
- [V-14] K.G. Budinski, The wear resistance of diffusion treated surfaces, *Wear* 162-164 (1993) 757-762.
- [V-15] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, *Solid Lubrication and Surface Treatments. Engineering Tribology*, 3rd Ed, Butterworth-Heinemann, pp. 419-459 (2005).
- [V-16] M.P. Nascimento, R.C. Souza, I.M. Miguel, W.L. Pigatin, H.J.C. Voorwald, Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel, *Surface and Coatings Technology* 138 (2001) 113-124.
- [V-17] D.P. Weston, P.H. Shipway, S.J. Harris, M.K. Cheng, Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt-tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium, *Wear* 267 (2009) 934-943.
- [V-18] Y.M. Chen, J.J. Tessier. Résultats d'études sur le comportement en frottement des aciers inoxydables. Actes des Journée Technique A3TS - Ile de France, Paris (2008).
- [V-19] D. Hertz, J.P. Vernot, Traitements thermochimiques et tribocorrosion des aciers inoxydables dans le cas des grappes de commande de réacteurs nucléaires. Tribologie et couplages multiphysiques : Actes des journées internationales francophones de tribologie, Y. Desplanques and G. Degallaix Eds, PPUR, pp. 3-12 (2006).
- [V-20] A. Stihle, Elaboration de revêtements à propriétés tribologiques améliorées pour la réduction des frottements dans le bloc moteur. Thèse de l'Université de Technologie de Belfort - Montbéliard, UTBM (2007).
- [V-21] J. Mølgaard, Discussion of oxidation, oxide thickness and oxide transfer in wear, *Wear* 40 (1976) 277-291.
- [V-22] G. Barbezat, J. Schmid, Plasma spray coating and subsequent honing of cylinder bores, *MTZ, Mot. Tech. Z.* 62 (2001) 314.
- [V-23] J. Rocchi, Couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide : cas de l'usure de contacts de géométrie conforme. Thèse de l'INSA de Lyon (2005).
- [V-24] H. Nowotny, S.L. Rice, S.F. Wayne, Characteristics of wear debris in impact sliding, *Wear* 68 (1981) 159-167.
- [V-25] *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition, TF-CRC (2006).
- [V-26] I. Guillot, Oxydation et phénomène de frottement à chaud sur les aciers inoxydables ferritiques. Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, UTC (1990).
- [V-27] K.H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*, Elsevier (1987).
- [V-28] P. Baque, P. Fernier, *Notes Techniques du CETIM* 12 (1975)
- [V-29] L.H.S. Luong, T. Heijkoop, The influence of scale on friction in hot metal working, *Wear* 71 (1981) 93-102.
- [V-30] R. Von Mises, Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen, *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik* 8 (1928) 161-185.
- [V-31] N. Saka, J.J. Pamies-Teixeira, N.P. Suh, Wear of two-phase metals, *Wear* 44 (1977) 77-86.
- [V-32] A. Cornet, F. Hlawka, *Propriétés et comportements des matériaux*, Ellipses, Technosup (2003).

- [V-33] V.B. Voitovich, V.V. Sverdel, R.F. Voitovich, E.I. Golovko, Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni hard metals in the temperature range 500-800°C, *International journal of refractory metals and hard materials* 14 (1996) 289-295.
- [V-34] ASM Handbook, Vol. 3 - Alloy Phase Diagrams, ASM International (1992).
- [V-35] S. Stewart, R. Ahmed, T. Itsukaichi, Contact fatigue failure evaluation of post-treated WC-NiCrBSi functionally graded thermal spray coatings, *Wear* 257 (2004) 962-983.
- [V-36] M.J. Tobar, C. Álvarez, J.M. Amado, G. Rodríguez, A. Yáñez, Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi-WC coatings on stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 220 (2006) 6313-6317.
- [V-37] W. Cerri, R. Martinella, G.P. Mor, P. Bianchi, D.D. Angelo, Laser deposition of carbide-reinforced coatings, *Surface and Coatings Technology* 49 (1991) 40-45.
- [V-38] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *Corrosion*, vol. 2 - Corrosion Control, 3rd Ed, Butterworth Heinemann (1994).
- [V-39] ASTM B117. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus (1997).
- [V-40] P.M. Natishan, S.H. Lawrence, R.L. Foster, J. Lewis, B.D. Sartwell, Salt fog corrosion behavior of high-velocity oxygen-fuel thermal spray coatings compared to electrodeposited hard chromium, *Surface and Coatings Technology* 130 (2000) 218-223.
- [V-41] B. Jegdić, D.M. Dražić, J.P. Popić, Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them, *Corrosion Science* 50 (2008) 1235-1244.
- [V-42] T.M. Yue, Q.W. Hu, Z. Mei, H.C. Man, Laser cladding of stainless steel on magnesium ZK60/SiC composite, *Materials Letters* 47 (2001) 165-170.
- [V-43] J. Dutta Majumdar, A. Pinkerton, Z. Liu, I. Manna, L. Li, Mechanical and electrochemical properties of multiple-layer diode laser cladding of 316L stainless steel, *Applied Surface Science* 247 (2005) 373-377.
- [V-44] J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, T. Kodama, Corrosion resistance of HVOF sprayed HastelloyC nickel base alloy in seawater, *Corrosion Science* 45 (2003) 2819-2835.
- [V-45] F.C. Walsh, C. Ponce de León, C. Kerr, S. Court, B.D. Barker, Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 5092-5102.
- [V-46] D. Zhang, S.J. Harris, D.G. McCartney, Microstructure formation and corrosion behaviour in HVOF-sprayed Inconel 625 coatings, *Materials Science and Engineering A* 344 (2003) 45-56.
- [V-47] M. Keddad, C. Kuntz, H. Takenouti, D. Schuster, D. Zuili, Exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 87-97.
- [V-48] C. Navas, R. Vijande, J.M. Cuetos, M.R. Fernández, J. de Damborenea, Corrosion behaviour of NiCrBSi plasma-sprayed coatings partially melted with laser, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 776-785.
- [V-49] W. Schwenk, *Fundamentals and Concepts of Corrosion and Electrochemical Corrosion Protection. Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, 3rd Ed., W. Von Baekmann *et al.* Eds, Gulf Publishing, pp. 27-78 (1997).
- [V-50] W.S. Tait, *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*, Racine, Pairodacs Publications (1994).
- [V-51] P.R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill (1999).
- [V-52] V.A.D. Souza, A. Neville, Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC-CrNi and WC/CrC-CoCr), *Materials Science and Engineering A* 352 (2003) 202-211.

Conclusion générale et perspectives

Concilier protection de l'environnement et conception technologique performante est un défi de plus en plus avancé depuis l'avènement du XXI^{ème} siècle avec l'instauration de directives européennes strictes. Ces dernières prévoient l'interdiction de l'utilisation de certaines substances chimiques jusqu'ici couramment employées. Dans le cas du chrome dur par exemple, le challenge est d'autant plus important que ces dépôts électrolytiques, élaborés dans des bains contenant du chrome hexavalent cancérigène, sont réputés pour leur résistance à la fois à l'usure et à la corrosion. Face à cette problématique, l'objet de cette thèse consistait donc à rechercher un ou plusieurs dépôts épais aussi performants, voire plus que le chrome dur, réalisés par voie sèche pour éviter de prime abord le problème des rejets.

Pour y parvenir, la démarche suivie lors de ce travail a comporté différentes étapes, schématisées dans la figure c-1. La première partie de ce travail a concerné tout d'abord l'éco-conception de traitements de surface. Bien que l'analyse de cycle de vie (ACV) soit un outil nécessitant une collecte de données fastidieuse, cette démarche préventive fait apparaître de façon évidente les impacts sur l'environnement et peut ainsi permettre d'optimiser les procédés utilisés en traitement de surface ou leur remplacement. Une ACV a donc été menée afin de comparer des dépôts réalisés par voie sèche avec un dépôt électrolytique de chrome dur. La comparaison portait aussi bien sur les matériaux que sur les procédés en se focalisant sur toutes les étapes du cycle de vie des dépôts, depuis l'extraction des matières premières, jusqu'à leur fin de vie. Ainsi, il a pu être observé que les dépôts réalisés par voie sèche sont beaucoup plus propres que les dépôts de chrome dur, en raison de la réduction du nombre d'étapes (nécessaires à l'élaboration des dépôts) et de l'absence de retraitement des bains usés. Bien que la durée de vie des dépôts de chrome dur soit excellente, le réel problème écologique est essentiellement lié aux émissions de Cr(VI) lors de la réalisation du dépôt.

Il a été nécessaire de rechercher des matériaux capables de remplacer le chrome dur pour résister à l'usure et à la corrosion. Parmi différentes solutions, les dépôts de NiCrBSi, obtenus en projection plasma APS et en rechargement laser sont plus respectueux de l'environnement (d'environ 75%) que les dépôts chromés électrolytiques. La projection APS présente une légère supériorité, en raison d'une consommation d'eau inférieure et de la nature des gaz de projection. De la même façon, la refusion laser *in situ* des dépôts projetés est non seulement un procédé propre par rapport au chromage dur, mais aussi par rapport à la projection plasma APS car elle n'alourdit pas son bilan environnemental. La principale raison est une durée de vie améliorée. Les solutions alternatives aux dépôts de chrome dur proposées ici par voie sèche semblent performantes d'un point de vue environnemental, même si l'impact lié à l'utilisation de ressources fossiles (gaz) et aux matières premières reste important. Il est en effet impossible de supprimer tous les impacts sur l'environnement, le traitement de surface 100% propre étant une utopie. D'autre part, plusieurs données restent fluctuantes, comme les déchets produits lors du transport des matières premières. Seul un meilleur dialogue entre entreprises et fournisseurs pourrait en apporter une meilleure traçabilité.

Ainsi, une fois cette analyse environnementale réalisée, des dépôts ont alors été réalisés par projection plasma, par rechargement laser ou encore par couplage entre les deux technologies. La sélection des paramètres en refusion laser *a posteriori* a permis d'estimer une plage de paramètres permettant une refusion continue des couches déposées. La mise au point des revêtements d'alliages métalliques a donc pu être abordée de façon à entrevoir une comparaison des comportements. Il a été possible d'aboutir finalement à un traitement hybride associant projection thermique et refusion par irradiation laser.

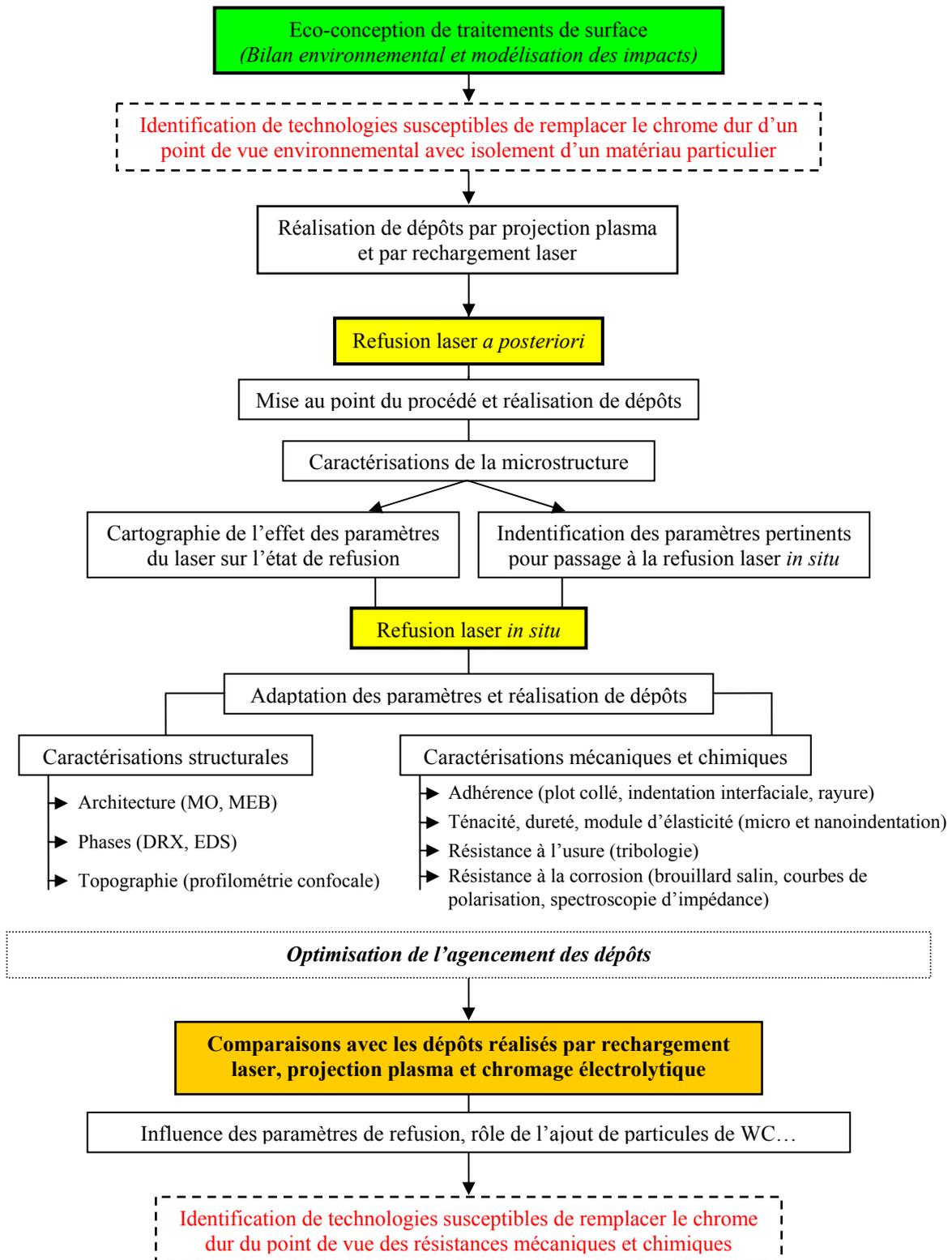


Figure c-1 - Schéma synoptique de la démarche adoptée dans cette thèse.

Pour mener à bien cette analyse comparative, différentes caractérisations ont alors été nécessaires sur les dépôts de façon à pouvoir bien estimer tout leur potentiel en vue d'une substitution au chrome dur. Le premier objectif était d'étudier les modifications morphologiques induites par la refusion *in situ* de dépôts métalliques de type NiCrBSi - matériau sélectionné pour ses bonnes performances environnementales - et préalablement réalisés par projection plasma

atmosphérique. Le deuxième consistait ensuite à observer les changements de propriétés et de comportement qui en découleraient.

Différents aspects des dépôts ont donc été étudiés avec plusieurs techniques d'analyse :

- leur microstructure (par observations au microscope optique, au microscope électronique à balayage et identification des phases par diffraction de rayons X) ;
- leur adhérence (par les méthodes du plot collé, d'indentation interfaciale ou encore de rayure) ;
- leurs propriétés mécaniques - dureté et ténacité (par micro et nanoindentation) ;
- leurs propriétés élastiques (micro et nanoindentation) ;
- leur résistance à l'usure (par analyses tribologiques) ;
- leur résistance à la corrosion (par tests en brouillard salin, électrochimie et tribocorrosion simplifiée).

Avec comme objectif l'étude des modifications morphologiques et techniques induites par la refusion laser *in situ* de dépôt métalliques réalisés par projection plasma, différents constats ont été faits. Ce procédé innovant a permis d'architecturer différemment les dépôts au cours de leur élaboration, avec en priorité :

- Le remplacement de la microstructure lamellaire des dépôts bruts de projection par une microstructure dendritique plus dense avec un gain de cohésion
- La suppression des porosités et des fissures
- L'amélioration de l'adhérence des dépôts en remplaçant l'ancrage mécanique par une liaison métallurgique
- L'augmentation des propriétés mécaniques telles que la dureté, la ténacité, le module d'élasticité et des comportements en usure et en corrosion.

Afin de clairement identifier les bénéfices du traitement de refusion laser *in situ*, le tableau c-1 référence les principales caractéristiques de ce procédé par rapport au dépôt brut de projection APS et au chrome dur.

Tableau c-1 - Caractéristiques principales d'un dépôt NiCrBSi refondu *in situ* et comparaison directe avec un même dépôt brut de projection et un dépôt électrolytique de chrome dur.

	NiCrBSi (Refusion laser <i>in situ</i>) ^(a)	NiCrBSi (APS)	Chrome dur
Microstructure	Dendritique dense	Lamellaire	Microfissurée
Porosité	0	(4,2 ± 0,4)%	~ 0
Mécanisme d'adhésion	Liaison métallurgique	Ancrage mécanique	Liaison chimique
Dureté (GPa) ^(b)	10,08 ± 0,79	6,38 ± 0,78	9,87 ± 0,60
Ténacité (MPa.m ^{1/2})	9,64 ± 0,81	5,36 ± 0,12	4,52 ± 0,73
Module d'élasticité (GPa) ^(b)	228,05 ± 20,45	204,56 ± 14,63	224,23 ± 10,26
Taux d'usure (x 10 ⁻⁶) (mm ³ /m.N) ^(c)	1,42 ± 0,38	9,63 ± 0,86	1,65 ± 0,08
Potentiel de corrosion (mV Vs. Ref.) ^(d)	- 288	- 316	- 400
Densité de courant de corrosion (A/cm ²) ^(d)	2,3 x 10 ⁻⁶	1,82 x 10 ⁻⁵	6,7 x 10 ⁻⁶

^a Dépôt réalisé avec $D = 1875 \text{ W/mm}^2$.

^b Valeurs déterminées par nanoindentation (indenteur Berkovich sous 30 mN).

^c Déterminé à partir du modèle d'usure d'Archard, après essai tribologique type pion disque ($d = 10 \text{ km}$, $F = 2 \text{ N}$, $v = 50 \text{ cm/s}$, bille 100Cr6, $P \text{ atm}$, $T \text{ (}^\circ\text{C)}$ ambiante).

^d Essais réalisés dans NaCl, avec électrode saturée au calomel comme référence.

Ces résultats montrent clairement que le traitement de refusion laser *in situ* permet d'améliorer les propriétés d'un dépôt brut de projection. Tout d'abord les dépôts refondus

présentent des propriétés similaires aux dépôts réalisés par rechargement laser, à la différence majeure que leur vitesse d'élaboration est très nettement supérieure, ce qui d'un point de vue industriel est un atout considérable. D'autre part, les performances vis à vis du chrome dur sont très bonnes. Le procédé de refusion *in situ* modifie significativement l'architecture poreuse du dépôt projeté et par conséquent il augmente la cohésion du revêtement sans modifier la nature chimique des phases présentes. Le passage d'un ancrage mécanique à une liaison métallurgique augmente l'adhérence des dépôts. Les caractérisations ont mis en évidence une augmentation de la dureté, de la ténacité et des propriétés élastiques des dépôts refondus, ce qui influe sur leur tenue à l'usure. Du fait des microstructures différentes, les mécanismes d'usure diffèrent en effet. Les dépôts bruts de projection ont montré un mécanisme d'usure s'apparentant à de la délamination par fatigue, alors que les dépôts refondus présentent un mécanisme d'usure par oxydation douce, ce qui leur offre un taux d'usure plus faible. Comparativement, les dépôts de chrome dur présentent une résistance au frottement inférieure, en raison des pertes de volume liées à la structure microfissurée emblématique de ces dépôts.

Parallèlement, la résistance à la corrosion des dépôts refondus en brouillard salin est très bonne et elle est encore une fois supérieure à celles des dépôts bruts de projection et des dépôts de chrome dur. La microstructure joue ici encore un rôle déterminant, car la forte densité des dépôts refondus empêche l'électrolyte d'atteindre le substrat.

Ainsi, le dépôt d'alliage NiCrBSi réalisé par refusion laser *in situ*, au bilan environnemental acceptable, pourrait dans un avenir proche être une solution de choix pour remplacer les dépôts électrolytiques de chrome dur. La densité d'énergie laser s'est avérée être un paramètre important pour améliorer les performances des dépôts refondus. Plus cette dernière est élevée et meilleures sont la résistance à l'usure et à la corrosion. Par ailleurs, par rapport à d'autres traitements de refusion, comme la refusion à la flamme ou par traitement thermique dans un four, ce traitement hybride peut également présenter un grand intérêt, sachant que le rechargement laser permet la réalisation de revêtements présentant de meilleures propriétés de résistance à l'usure que ceux obtenus avec ces technologies spécifiques de refusion [c-1, c-2]. Enfin, la vitesse d'élaboration des dépôts par le procédé hybride s'avère être un atout considérable.

En outre, cette thèse a mis en évidence la possibilité d'inclure des particules de WC dans la matrice métallique NiCrBSi, sans empêcher la refusion, malgré un phénomène de décarburation. Au contraire de la résistance à la corrosion, qui ne s'en trouve pas améliorée, il est à noter que les propriétés mécaniques, tout comme la résistance à l'usure des dépôts sont alors nettement renforcées. La refusion d'un matériau composite comme NiCrBSi-WC ouvre alors un champ d'applications intéressant d'autres matériaux composites potentiels. En effet des nitrures tels que CrN ($T_f = 1500^\circ\text{C}$ [c-3]) ou d'autres carbures comme Cr_3C_2 ($T_f = 1810^\circ\text{C}$ [c-3])¹, pourraient également être incorporés puisque l'alliage NiCrBSi a une température de fusion voisine de 1050°C et que celle des composites NiCrBSi-WC testés est comprise entre 1200 et 1900°C .

Dans une perspective de poursuite de ces travaux, il apparaît indispensable de mieux cerner les propriétés des dépôts obtenus par refusion laser *in situ* ; des investigations complémentaires pourraient être réalisées au niveau de l'agencement des dépôts. En effet, les essais conduits dans cette thèse ont considéré une refusion continue. Or, des essais en refusion alternée, c'est à dire en réalisant des dépôts couche par couche avec une couche refondue et une couche non fondue pourraient être envisagés. Cette architecture pourrait permettre d'une part d'améliorer l'adhérence de dépôts plasma (en supposant la réalisation d'une première passe de traitement « plasma + laser »

¹ Ces deux matériaux peuvent présenter un bilan environnemental supérieur à NiCrBSi, comme le laisse supposer le chapitre 3. Mais le bilan restera favorable en cas de substitution du chrome dur.

pour avoir une liaison métallurgique). D'autre part, en supposant la réalisation d'un dépôt par projection plasma seule, la dernière passe du traitement pourrait coupler plasma et laser pour étanchéifier le dépôt sur une fine épaisseur. Le dépôt serait alors étanche et présenterait une densité modérée. En outre, dans un avenir proche, suite au durcissement des lois environnementales en Europe, de nouveaux composés et donc de nouveaux traitements de surface pourront être condamnés. L'éco-conception trouvera alors toute sa justification et doit continuer de s'appliquer à tout type de procédé de revêtement.

Dans cette thèse le couplage original de l'éco-conception à une recherche plus classique et plus familière aux spécialistes de la science des matériaux, a permis de montrer qu'il était possible d'apporter une réponse au remplacement d'un traitement de surface ne satisfaisant bientôt plus aux exigences environnementales... C'est encourageant pour les domaines de la mécanique et des matériaux qui seront fortement sollicités dans les années à venir pour réduire l'impact environnemental des produits industriels. De nombreux secteurs nécessitent en effet l'application de traitements de surface, comme le stockage du gaz carbonique pour continuer à utiliser des ressources fossiles ou la construction de la prochaine génération de réacteurs nucléaires, susceptible d'apporter un élément de solution au problème des déchets. D'autre part, dans un contexte de mondialisation où la compétitivité internationale est féroce, où la pollution croissante et la diminution des ressources sont des menaces pour la planète entière, les entreprises vont être obligées de diminuer leurs émissions environnementales. Elles devront mieux utiliser les matériaux encore disponibles en utilisant l'éco-conception, pour des questions de coût, mais aussi de stratégie. Les questions écologiques pèsent sur la bonne marche des entreprises et si ces dernières sont capables de coupler décisions économiques et protection de l'environnement, elles auront un temps d'avance et seront compétitives sur le marché. Le rôle de la recherche est de les y aider.

« *Science sans conscience n'est que ruine de l'âme* » [c-4] et « *production sans conscience environnementale n'est que ruine économique* » [c-5].

Références bibliographiques

[c-1] T. Gómez-del Río, M.A. Garrido, J.E. Fernández, M. Cadenas, J. Rodríguez, Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 204 (2008) 304-312.

[c-2] C. Navas, R. Colaço, J. de Damborenea, R. Vilar, Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6854-6862.

[c-3] R.F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings - Deposition Technologies, Properties and Applications*, Noyes Publications (2001).

[c-4] F. Rabelais, *Pantagruel*, chapitre VIII (1532).

[c-5] X. Guillaud. Présentation de l'IME (Institut montérégien d'éco-conception). Actes des Assises CREER, Chambéry (2007).

Annexes

Annexe 1 - Préparation des échantillons avant les observations métallographiques

1. Tronçonnage

Il est réalisé avec une micro-tronçonneuse STRUERS Accutom-5. La vitesse de rotation de la meule (meule tendre à structure ouverte en bakélite de marque Struers, référence 356 CA) est de 300 tr/min. La vitesse d'avance est de 0,020 mm/s et la charge moyenne appliquée de 40 N.

2. Enrobage par imprégnation

Afin de ne pas dégrader les dépôts, l'enrobage se fait à température ambiante et sous basse pression. La pression est maintenue à - 100 kPa par rapport à la pression atmosphérique par une pompe à vide pendant toute la durée de polymérisation de la résine époxyde.

3. Pré-polissage et polissage

La méthode utilisée pour les échantillons consiste en un pré-polissage mécanique sur papier abrasif SiC suivi d'un polissage de finition à la poudre de diamant afin d'obtenir un état spéculaire de la surface. Les échantillons ont été polis par une polisseuse automatique de marque Buehler (référence Buehler Vanguard) afin de garantir une grande reproductibilité de l'opération. La gamme opératoire est présentée dans le tableau a-1.

Tableau A-1 Gamme opératoire adoptée pour le polissage des échantillons.

	Abrasif	Support	Lubrifiant	Vitesse du plateau de polissage (tr/min)	Vitesse du Porte-échantillons (tr/min)	Force exercée par échantillon (N)	Temps (min)
1	SiC grade P320	papier	eau	150	60	20	3
2	SiC grade P600	papier	eau	150	60	17	3
3	SiC grade P1200	papier	eau	150	60	17	3
4	Diamant 6 μ m	Tissu (Ultra-pad)	Solution aqueuse	200	60	10	8
5	Diamant 3 μ m	Tissu (Texmet 1000)	Solution aqueuse	200	60	10	10
6	Diamant 1 μ m	Tissu (Texmet 1000)	Solution aqueuse	200	60	10	10
7	Diamant 0,1 μ m	Feutre (Mastermet 2)	Solution aqueuse	150	30	8	5

Liste des publications

Ce travail de thèse a été valorisé par des publications dans des revues internationales à comité de lecture et lors de communications à des congrès nationaux et internationaux.

Revues internationales

1. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, A. Cornet. Dry Coatings and Ecodesign. PART 1 - Environmental Performances & Chemical Properties. *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 187-196.
2. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, A. Cornet. Dry Coatings and Ecodesign. PART 2 - Tribological Performances. *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 197-204.
3. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, A. Cornet. Combined plasma spray and *in situ* laser melting treatment of NiCrBSi powder. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 12 (2010) 505-510.
4. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. Microstructures and environmental assessment of metallic NiCrBSi coatings manufactured via hybrid plasma spray process. *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 1039-1046.
5. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. Corrosion properties of *in situ* laser remelted NiCrBSi coatings comparison with hard chromium coatings. *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 133-140.
6. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. Microstructures of metallic NiCrBSi coatings manufactured via hybrid plasma spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, accepté pour publication (2010), *In Press*.
7. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. Microstructures and mechanical properties of metallic NiCrBSi and composite NiCrBSi-WC layers manufactured via hybrid plasma/laser process. *Applied Surface Science*, accepté pour publication (2010), *In Press*.
8. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. An investigation of the mechanical properties and wear resistance of NiCrBSi coatings carried out by *in situ* laser remelting. *Wear*, soumis pour publication (2010).

Revues nationales

1. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. Eco-conception de traitements de surfaces métalliques. *Revue des Composites et des Matériaux Avancés* 20 (2010) 295-313.

Conférences internationales avec sélection du résumé et publications des actes

1. **N. Serres**, F. Hlawka, A. Cornet, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (**Communication orale**) Ecodesign of Surface Coatings: How to Conciliate Environmental and Technical Performances? Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Las Vegas, NV, USA, ASM International (2009) 1084-1089.
2. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (**Poster**) Evolutions in the Surface Coating Field. Proceedings of the E-MRS, Strasbourg, Fr, Symposium Q (2009).
3. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (**Communication orale**) Microstructures and environmental assessment of metallic NiCrBSi coatings manufactured via hybrid plasma spray process. Proceedings of the 4th RIPT, Lille, Fr (2009).
4. **N. Serres**, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (**Communication orale**) Microstructures of metallic NiCrBSi coatings manufactured via hybrid plasma spray process. Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Singapore, DVS-Berichte 264 (2010) 283-288.

5. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

Corrosion behaviour of NiCrBSi alloy coatings manufactured via in situ plasma spray - laser remelting process. Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Singapore, DVS-Berichte 264 (2010) 662-667.

6. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

Microstructures and mechanical properties of metallic NiCrBSi and composite NiCrBSi-WC layers manufactured via hybrid plasma/laser process. Proceedings of the E-MRS, Strasbourg, Fr, Symposium R (2010).

Conférences nationales avec sélection du résumé et publications des actes**1. N. Serres, F. Hlawka, A. Cornet, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Poster*)**

Revêtements par voie sèche alternatifs au chrome (VI) : comment concilier tribologie et développement durable. Actes des 20^{èmes} Journées Francophones de Tribologie, Lyon (2008).

2. N. Serres, F. Hlawka, A. Cornet, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

L'analyse de cycle de vie, source d'innovation dans le choix des traitements de surfaces. Actes du 36^{ème} congrès A3TS, Tours (2008).

3. N. Serres, F. Machi, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, A. Cornet. (*Communication orale*)

De nouveaux types de dépôts par le traitement laser hybride (plasma + laser). 3^{ème} Congrès européen des technologies propres et sûres en mécanique, Senlis (2008).

4. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, A. Cornet. (*Communication orale*)

Refusion *in situ* de dépôts métalliques. Actes du 37^{ème} congrès A3TS, Marseille (2009).

5. N. Serres, F. Hlawka, A. Cornet, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

Performances tribologiques de revêtements éco-conçus. Actes du Congrès Français de Mécanique, Marseille (2009).

6. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

Traitements de surface par voie sèche éco-conçus pour applications mécaniques, Actes du congrès Matériaux 2010, Nantes (2010), colloque 12 : Matériaux et environnement.

7. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

Comportement mécanique de dépôts métalliques et composites réalisés par un procédé hybride projection plasma / refusion laser *in situ*, Actes du congrès Matériaux 2010, Nantes (2010), colloque 6 : Surfaces et interfaces.

Conférences nationales avec sélection du résumé, sans acte**1. N. Serres, F. Hlawka, A. Cornet, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)**

Eco-conception et revêtements - présentation du projet ECOSURF. Rencontre du club EDF, Paris (2008).

2. N. Serres, F. Hlawka, A. Cornet, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

Eco-conception de traitements de surface : comment concilier performances environnementales et performances techniques. Journée Scientifique AMAC & MECAMAT, Amiens (2008).

3. N. Serres, F. Hlawka, A. Cornet, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

Laser et traitements de surface propres. Journée Technique de l'A3TS, Strasbourg (2008).

4. N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi. (*Communication orale*)

Élaboration et caractérisations mécaniques de dépôts hybrides (projection plasma, refusion laser *in situ*) éco-respectueux. 3^{ème} Journée Scientifique du PMNA, Mulhouse (2009).

Réalisation et caractérisation de revêtements épais éco-respectueux réalisés par voie sèche destinés à remplacer des dépôts électrolytiques

Les matériaux utilisés industriellement sont de plus en plus sollicités dans des conditions extrêmes, exigeant à la fois résistance à l'usure et à la corrosion. Mais, à ces exigences de performances techniques s'ajoutent désormais des contraintes environnementales de plus en plus fortes nécessitant la recherche de traitements de surface alternatifs. L'objet de cette thèse est de remplacer le chromage dur électrolytique par des traitements obtenus par voie sèche (projection thermique, rechargement laser, et technologie innovante de refusion laser *in situ* combinant projection APS et refusion laser simultanée), en garantissant performances techniques et environnementales par analyse du cycle de vie des dépôts protecteurs. Afin de corriger certains défauts des dépôts obtenus par projection thermique, et de se rapprocher des qualités des dépôts obtenus par rechargement laser, procédé performant mais beaucoup plus lent, un procédé hybride innovant de refusion laser *in situ* a été utilisé. La refusion de dépôts métalliques de type NiCrBSi - matériau sélectionné pour ses bonnes performances environnementales - a mis en évidence une répartition homogène de carbures et de borures dans la structure plus dense des dépôts entraînant une amélioration des propriétés mécaniques par rapport aux dépôts bruts de projection. Le traitement hybride permet d'architecturer différemment les dépôts en remplaçant la microstructure lamellaire par une microstructure dendritique, multiphasique, plus adaptée aux sollicitations mécaniques et chimiques. L'état de surface est lissé et les dépôts très denses, sans porosité, sont liés métallurgiquement au substrat, avec une excellente cohésion, comme en rechargement laser. Les modes de dégradation tribologique sont modifiés : alors que le chrome dur est pénalisé par sa structure fissurée caractéristique, et que l'usure des dépôts APS s'apparente à de la délamination par fatigue, celle des dépôts traités par laser (rechargement et refusion hybride) se fait par oxydation douce avec un taux d'usure plus faible. Par ailleurs, si les cinétiques de corrosion en milieu sulfurique ou NaCl en solution restent assez similaires en fonction du procédé d'élaboration, les mécanismes diffèrent néanmoins : par le biais des pores, les échantillons bruts de projection laissent l'électrolyte atteindre la surface du substrat, alors que les échantillons refondus *in situ* présentent un substrat intact. Ainsi, le dépôt d'alliage NiCrBSi par refusion laser *in situ*, au bilan environnemental acceptable, appliqué avec une densité d'énergie laser suffisante, pourrait être une solution de choix au remplacement des dépôts électrolytiques de chrome dur.

Mots-clés : Chrome dur électrolytique, NiCrBSi, éco-conception, analyse du cycle de vie (ACV), traitements de surface, projection thermique, irradiation laser, procédé hybride, refusion laser *in situ*, usure, tribologie, nanoindentation, adhérence, corrosion.

Elaboration and characterization of eco-designed thick dry coatings intended for replace electrolytic plating

Materials used industrially are more and more applied under extreme conditions, implementing wear and/or corrosion resistance. In addition, environmental regulations are nowadays effective. Thus, it seems necessary to find surface coatings with justified environmental behaviour, implementing life cycle assessment of the processes. This Ph.D. thesis aims to replace electrolytic hard chromium plating by dry coatings, carried out by thermal spraying, laser cladding and an innovative technology which combines APS and simultaneous laser remelting. In order to improve some well-known drawbacks of thermal spraying, laser remelting was combined to thermal spraying. Remelting of NiCrBSi deposit, which was selected for its good environmental behaviour, shows a homogeneous carbides and borides distribution in the coating layer and an improvement of the mechanical properties compared to the as-sprayed sample. The hybrid process changes structure from lamellar to dendritic and produces denser coatings with finer structures, without porosity, which improves chemical and mechanical properties. The surface roughness is smoothed and a metallurgical bond exists between coating and substrate. Results are closely linked to laser cladding, except that there are obtained with a very high process velocity. Whereas hard chromium plating is affected by its characteristic microcrack structure, and APS by surface fatigue, laser coatings show an adhesive wear mechanism corresponding to a wear by oxidation in case of laser remelting. If the corrosion kinetics are comparable according to the selected process, mechanisms change. In case of as-sprayed sample, porosity lets the electrolyte reach the substrate, while the *in situ* remelted sample substrate is not reached. Concerning hard chromium replacement, laser *in situ* remelted NiCrBSi could be a good solution.

Keywords: Hard chromium, NiCrBSi, Eco-design, life cycle assessment (LCA), surface coating, thermal spraying, laser irradiation, hybrid process, laser *in situ* remelting, wear, tribology, nanoindentation, adhesion, corrosion.