

Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux

**WEBINAIRES SUR LES TRAITEMENTS
ET REVETEMENTS DE SURFACE SUR
ACIERS INOXYDABLES**

**Organisés par CEM, AURA Entreprises
Ecole des Mines de Saint Etienne**

Mercredi 26 avril et mardi 15 juin 2021



**Auvergne
Rhône-Alpes**
Entreprises



Tome XIX

N°9 Juin 2021

Cercle d'Etudes des Métaux

CERCLE D'ETUDES DES METAUX (Association Loi 1901)

Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158, cours Fauriel

42023 SAINT ETIENNE CEDEX 2

Téléphone 04 77 42 02 36 – Fax. 04 77 42 93 66

Mail : cemetaux@emse.fr

<http://www.emse.fr/CEM/>

CCP : LYON 295-42

CONSEIL D'ADMINISTRATION

Président d'Honneur :	Robert LEVEQUE
Président :	Krzysztof WOLSKI
Vice Présidents :	Abdelaziz ADDAD Lionel COUDREUSE
Secrétaire Général :	Michel DARRIEULAT
Trésorier :	Régis BLONDEAU
Conseillers Scientifiques :	Jean Pierre AUDOUARD Jacques BELLUS Yves BERTAUD Bruno DAVIER Christophe DESRAYAUD Jean DHERS Jean GERINGER Yves GACHON Jean LE COZE Marie LEFEBVRE

Jean SALEIL



Nous avons le regret de vous annoncer le décès de notre collègue Jean SALEIL, le 24 mai dernier, à la suite d'une dégradation progressive de son état de santé. Hospitalisé depuis le début de cette année, il n'a pas pu résister à une suite d'ennuis pulmonaires et cardiaques. Le Cercle d'Etudes des Métaux que Jean a marqué de son empreinte pendant de nombreuses années souhaitait lui rendre un dernier hommage. Sorti de l'Ecole des Mines de Nancy (promotion 1959), il a débuté sa carrière à l'aciérie d'Ugine en 1965, puis au laboratoire d'Imphy en 1970, Jean est venu à Saint Etienne en 1973 pour s'occuper des produits longs de Creusot Loire dont il est devenu un expert reconnu. Il a rejoint le Cercle d'Etudes des Métaux au moment de son départ à la retraite dans les années 90 pour assurer une assistance technique aux entreprises métallurgiques, notamment le groupe Vallourec et son centre de recherches à Saint Saulve pour la mise au point d'aciers à roulement de hautes performances. Il a également organisé des cycles de formation sur l'élaboration de l'acier au personnel des usines métallurgiques de la région stéphanoise et a aussi apporté son expérience sur l'élaboration de l'acier au personnel de l'Ecole des Mines. Ces dernières années, il s'était mis à la rédaction d'articles scientifiques sur l'élaboration de l'acier pour la revue Matériaux et Techniques du groupe EDP Sciences qui ont connu un grand succès et c'est ainsi qu'il a été sollicité en avril 2021 par la revue "International Journal of Materials Sciences and Applications" pour envoyer des articles sur ce même sujet.

Nous garderons de Jean le souvenir de sa convivialité, de sa bonne humeur, d'échanges toujours très sympathiques, avec ses collègues et le personnel de l'Ecole des Mines. C'est un "rayon du cercle" qui nous quitte, mais son héritage et les valeurs scientifiques qu'il a portées resteront attachées à ce rayonnement.

WEBINAIRE TRAITEMENTS DE SURFACE SUR INOX

Les aciers inoxydables ont dans leur ensemble des caractéristiques mécaniques limitées, leur couche naturelle de protection est facilement éliminée par action mécanique. Par ailleurs, ces aciers sont en général utilisés dans des milieux aqueux agressifs ou dans des ambiances spécifiques (haute ou basse température, conformité aux normes alimentaires), avec des solutions matériaux du type « deux surfaces de même nature » ou frottement inox sur inox.

Dans le cas des aciers inoxydables, les traitements superficiels ont pour but :

- d'introduire des contraintes de compression pour améliorer la résistance à la corrosion sous contraintes,
- d'améliorer les caractéristiques mécaniques superficielles et notamment la limite d'élasticité,
- de renforcer la couche passive et d'apporter de nouvelles fonctions comme l'aptitude au collage ou la coloration,
- de réaliser dans certains cas des modifications structurales améliorant aussi bien la tenue à la corrosion que la résistance au frottement et à l'usure.

Ce premier webinaire organisé par le CEM et AURA Entreprises est relatif aux filières de traitements de surface sur aciers inoxydables, comprenant respectivement la préparation des surfaces par dégraissage, décapage et passivation, les traitements de transformation structurale d'origine mécanique, les traitements de conversion et les traitements de diffusion ou thermochimiques. Il comprend quatre exposés relatifs à chacune des parties précédemment indiquées.

PROGRAMME

Traitements de surface sur aciers inoxydables

Webinaire 9h00 – 12h00

Mercredi 26 mai 2021

9h00-9h15 : Introduction du webinaire par les organisateurs : AURA Entreprises, CEM.

9h15-10h00 : Préparation de surface des aciers inoxydables : Jean Pierre AUDOUARD (CEM), Cédric BOSCH (SMS, ENSMSE)

10h00-10h45 : Traitements mécaniques des surfaces, application aux aciers inoxydables : Guillaume KERMOUCHE (SMS, ENSMSE)

10h45-11h15 : Traitements de conversion sur aciers inoxydables : Robert LEVEQUE (CEM)

11h15-12h00 : Traitements thermochimiques réalisés sur acier inoxydable : Patrick JACQUOT (groupe Bodycote, Pusignan, 69330)

AVANT PROPOS

Le webinaire organisé conjointement par AURA Entreprises et le CEM a rassemblé 55 personnes dont 70% d'industriels et 30% de représentants de l'université, des centres techniques et des institutionnels. Il a regroupé quatre communications relatives aux traitements de surface sur acier inoxydable, tout d'abord la préparation de surface, puis les traitements mécaniques de surface, les traitements de conversion et les traitements thermochimiques.

La première présentation sur la **préparation de surface** a commencé par un rappel des différentes familles d'aciers inoxydables et des propriétés de la couche passive constituée par un hydroxyde Cr_2O_3 de quelques nm d'épaisseur. La préparation de surface regroupe plusieurs types de conditionnements, les produits mis en forme à chaud (forge ou laminage), les produits soudés et les produits mis en forme à froid par laminage. Pour les produits mis en forme à chaud, il y a tout d'abord le grenaillage avec billes de verre ou de céramique, puis le décapage en bain fluonitrique ou fluosulfurique pour éliminer tous les résidus et la couche superficielle déchromée. Pour les produits soudés dont les zones sollicitées thermiquement sont constituées par des films d'oxydes formés à différentes températures (CrO_3 jusqu'à 450°C et Cr_2O_3 à basse température), il se produit une coloration des zones thermiquement affectées qui doit être impérativement éliminée par meulage ou décapage, surtout pour la coloration bleue qui est la plus néfaste car liée à l'oxyde CrO_3 avec formation d'une sous couche déchromée. Des pâtes de décapage à base de HF et de HNO_3 sont généralement utilisées à cet effet. Pour les produits mis en forme à froid, il est nécessaire d'opérer une première opération de dégraissage suivie par un décapage pour éliminer la couche superficielle déchromée issue des opérations de mise en forme antérieures. La restauration des propriétés de tenue à la corrosion sera obtenue par un traitement final de passivation en milieu nitrique oxydant.

La deuxième présentation a été relative aux **traitements mécaniques de surface** tels que le grenaillage, le galetage et le traitement laser. Ce type de traitement induit sur les aciers inoxydables des contraintes résiduelles de compression, ainsi que la génération de nouvelles structures superficielles avec affinage du grain pouvant aller jusqu'à la nanotexturation. Il en résulte une amélioration sensible de la tenue à la fatigue, de la dureté superficielle, de la résistance au frottement et à l'usure, ainsi que de la résistance à la corrosion sous contrainte, sans affecter la tenue à la corrosion. Les développements industriels de nanotexturation de surface ont été évoqués, notamment la technique SMAT (Superficial Mechanical Attrition Treatment) dont les effets bénéfiques sur les propriétés mécaniques se font sentir jusqu'à 600°C . Cette nanotexturation de surface a également une influence favorable sur la diffusion de l'azote et du carbone lors d'un traitement thermochimique. Toutefois, il y a un risque de dégradation de la tenue à la corrosion après un tel traitement.

La troisième présentation a été relative aux **traitements de conversion** dans le but d'obtenir à la surface de l'acier inoxydable des propriétés physico-chimiques optimales en vue de l'adhésion d'un polymère ou d'une céramique. Parmi ces traitements de conversion, on peut citer tout d'abord l'oxydation anodique en milieu nitrique à la température ambiante ou en milieu sulfochromique à 70°C . Les couches obtenues, de 20 nm dans le premier cas et de 70 nm dans le second cas, sont caractérisées par une augmentation de la teneur en chrome, au-delà de la concentration dans l'oxyde Cr_2O_3 , ce qui donne avec l'attaque des joints de grains une physico-chimie très favorable pour l'aptitude au collage de polymères. Le deuxième type de traitement de conversion est l'électrogreffage par électrolyse en milieu organique pour

obtenir une couche polymère fixée de façon covalente sur la surface de l'acier. Cette technique est utilisée pour les applications biomédicales. Le troisième type de traitement de conversion est la polymérisation par plasma à partir de sources argon monomère, argon oxygène ou organosiliciées. Il est ainsi possible de réaliser des couches de conversion du type CrO_x , SiO_x ou $\text{SiO}_x\text{C}_z\text{H}_y$ susceptibles de favoriser l'adhésion d'un polymère ou d'une céramique. Ces couches peuvent être réalisées en continu sur des surfaces planes par traitement plasma micro-ondes très réactif. Elles peuvent être réalisées également par plasmas atmosphériques avec deux exemples de développement industriel, Acxys-Technologies et Plasma-Treat. Dans les deux cas, le plasma est généré d'une manière très confinée et injecté sur la surface à traiter sous forme de torche.

La quatrième présentation a été relative aux **traitements thermochimiques** de cémentation, nitruration et carbonitruration. Après une description de ces différents types de traitements, leur application aux aciers inoxydables a été présentée. A haute température, la cémentation sous basse pression permet d'éliminer la couche passive et d'obtenir sur une profondeur de plusieurs centaines de μm une structure enrichie en carbures très résistante à l'abrasion, mais avec une réduction de la tenue à la corrosion. Dans ces mêmes conditions, un traitement de nitruration à haute température sur acier martensitique permet après trempe d'obtenir une martensite à l'azote pour laquelle la résistance à la corrosion est maintenue. Mais pour les aciers inoxydables, les traitements le plus utilisés industriellement sont la cémentation, la nitruration et la carbonitruration à basse température ($< 450\text{ }^\circ\text{C}$). Il est possible de réaliser sur acier austénitique et martensitique une phase de 10 à 40 μm d'épaisseur sursaturée en carbone ou azote (jusqu'à 12 % C pour la cémentation), de haute dureté, ductile et résistante à la corrosion. Cette phase est susceptible de se substituer au revêtement de chrome dur fortement impacté par les réglementations environnementales. Toutefois, ce traitement n'est pas recommandé ni sur acier duplex, ni sur acier préalablement nanostructuré par voie mécanique.

Préparation de surface des aciers inoxydables

Cédric Bosch
Jean-Pierre Audouard

Introduction

Les aciers inoxydables

- **Composition chimique :**

Alliage de Fe comportant une teneur en Cr $\geq 10,5$ wt% ($C \leq 1,2$ wt%) nécessaire à la formation d'une couche passive résistante à la corrosion. Elle est principalement formée d'un **oxyde Cr_2O_3**

- **Principales familles et leurs nuances :**

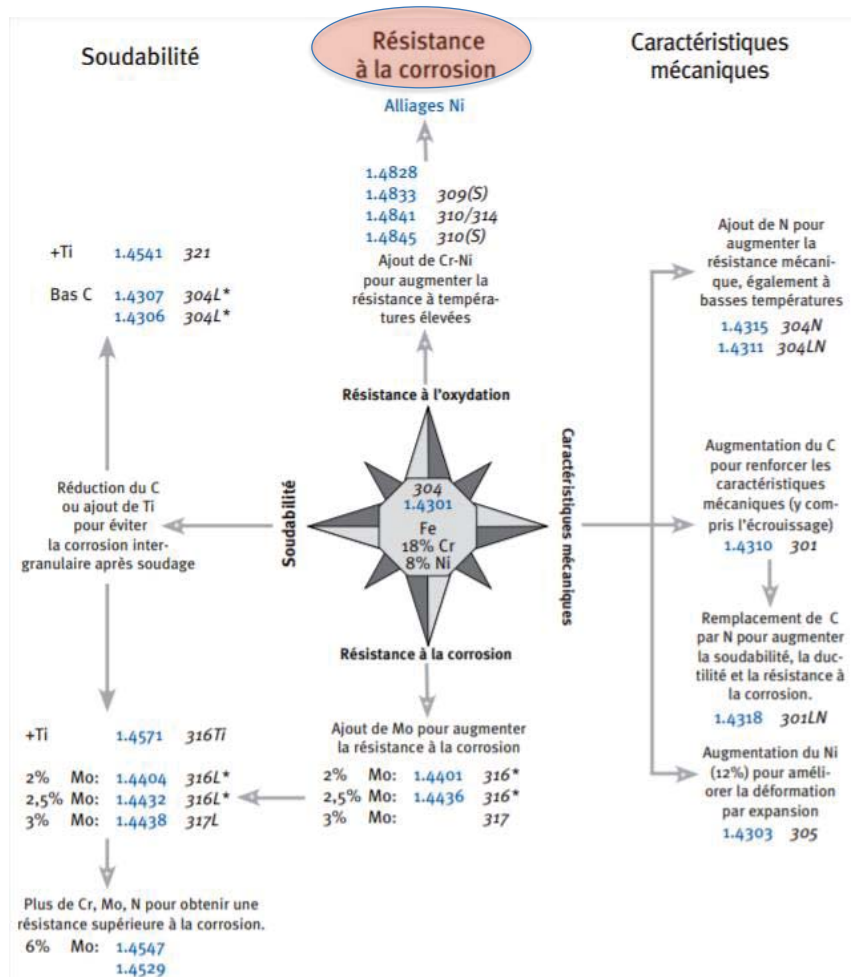
Austénitique : fer-chrome-nickel, carbone $< 0,1$ % (65% de l'utilisation des aciers inoxydables, dont la nuance 1.4301/304 appelée 18/8, 18/10)

Ferritique : fer-chrome, carbone $< 0,1\%$

Martensitique : fer-chrome, carbone $< 0,1\%$, apte à la trempe

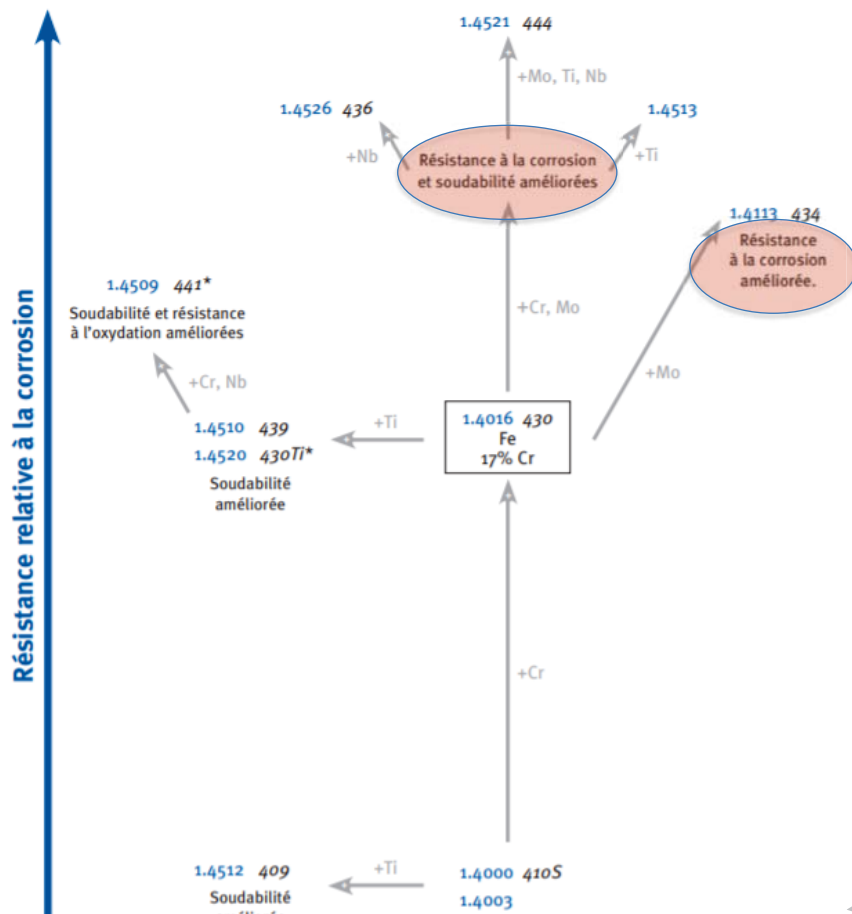
Duplex : fer-chrome-nickel, structure mixte austénitique-ferritique

Les nuances d'aciers inoxydables austénitiques



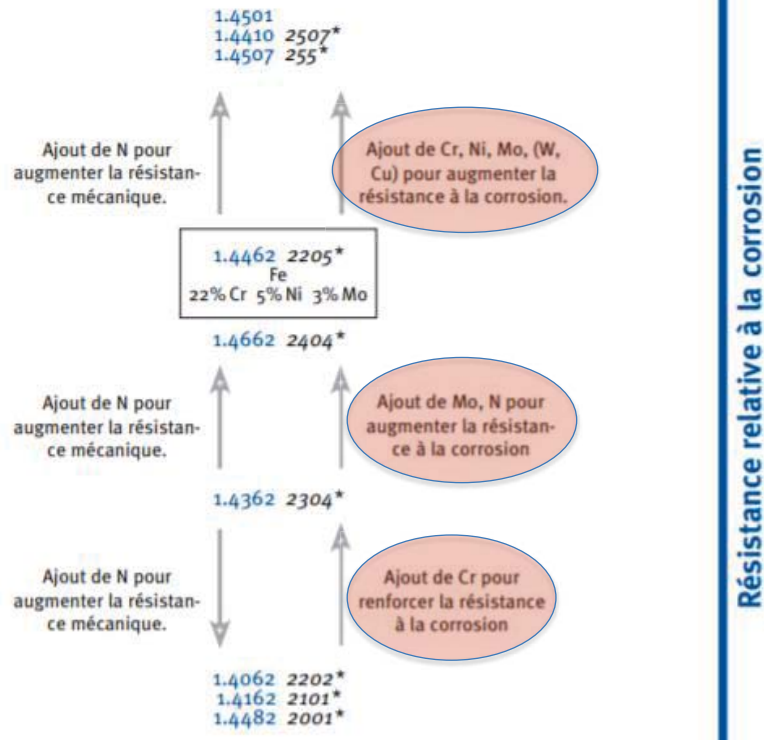
3

Les nuances d'aciers inoxydables ferritiques



4

Les nuances d'aciers inoxydables duplex



5

Introduction

Plan de l'exposé

- Introduction
- La couche passive et la résistance à la corrosion
- Les états de surface industriels
 - Produits fabriqués « à chaud »
 - Le conditionnement de surface des produits « à chaud »
 - Produits soudés
 - Le conditionnement de surface des produits soudés
 - Les produits métallurgiques « à froid »
- Quels traitements de surface pour garantir la qualité du film
- Autres traitements : décapage électrolytique, coloration, polissage

6

La couche passive et la résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est due à l'adsorption des ions OH^- à leur surface, ions provenant de l'air humide ou d'un milieu aqueux qui se combinent au Chrome (Cr) pour former un film protecteur d'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Cet hydroxyde se déshydrate lentement à l'intérieur du film et forme de l'**oxyde de chrome Cr_2O_3** qui est plus protecteur; ceci explique le processus de vieillissement bénéfique du film passif. Le Cr_2O_3 est la **principale barrière de diffusion** primaire efficace contre les cations se dissolvant du métal de base et contre les anions agressifs pénétrant de la solution (Cl^- , HS^- ,...).

Cette situation représente l'état normal des surfaces de l'acier inoxydable connu sous le nom d'« **état passif** ». Selon la définition des aciers inoxydables donnée par la norme EN 10088-1, la formation du film passif exige un minimum de 10,5 % de chrome (en poids).

Cet état idéal nécessite d'éliminer toutes traces d'oxydation qui se sera formée durant les opérations industrielles de fabrication des produits métallurgiques.

7

Les états de surface industriels

Produits fabriqués à chaud

- **Oxydation thermique des aciers inoxydables**

L'importance de l'oxydation dépend du type d'opération métallurgique ou de fabrication appliqué à l'acier :

Les produits laminés à chaud (LAC) ou les produits forgés à chaud sont les plus calaminés, d'autant plus qu'ils subissent généralement une hypertrempe à une température : $1050^\circ\text{C} < T_{\text{re}} < 1180^\circ\text{C}$.

Les opérations de formage à chaud ou de redressage sont moins oxydantes mais suffisantes pour perturber la composition chimique de surface et la résistance à la corrosion.



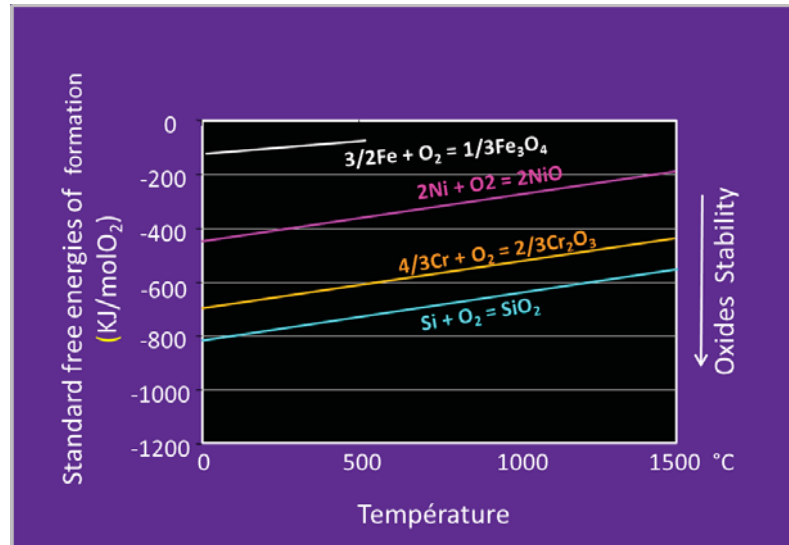
Dépôt de calamine sur une brame à la sortie de coulée continue, formé à 950°C lors de l'aspersion d'eau.

8

Produits fabriqués à chaud

- Stabilité thermodynamique des oxydes métalliques

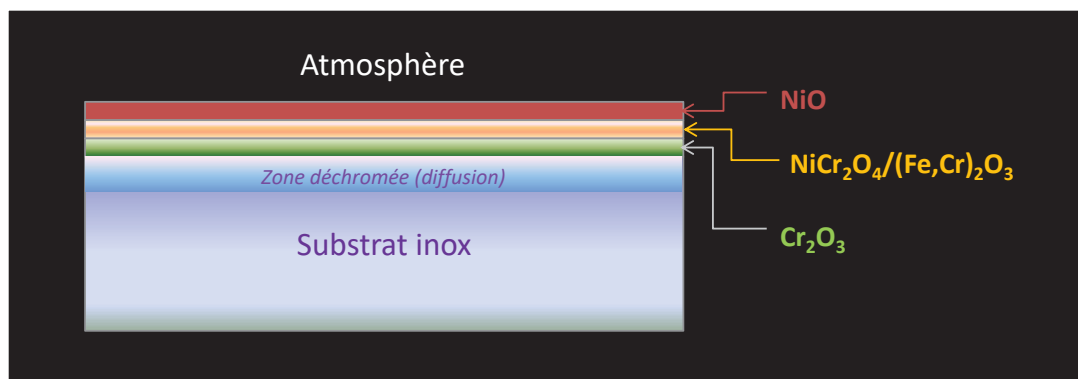
NB. plus l'Energie Libre de Formation est négative, plus l'oxyde est stable



9

Produits fabriqués à chaud

- Films d'oxydes thermiques sur des alliages Fe-Cr-Ni



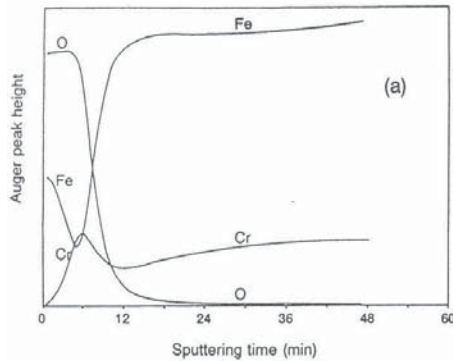
Nature et répartition des couches d'oxyde sur un acier inoxydable type 18 Cr – 10 Ni
Température : 1000°C

10

Produits fabriqués à chaud

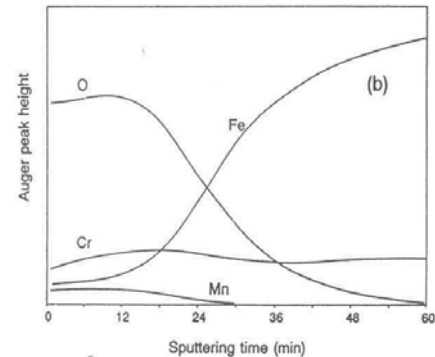
- Composition et stratification des films d'oxyde thermique

Acier inoxydable 304L (18Cr-10Ni)



T d'oxydation : 400°C
Durée : 20 s
Couleur : jaune doré

- Couche externe d'oxyde de fer dans laquelle le chrome semble absent
- Couche interne riche en chrome associée à la présence d'une zone déchromée dans le métal de base



T d'oxydation : 800°C
Durée : 20 s
Couleur : bleu foncé

- Couche plus homogène avec des teneurs élevées en chrome et manganèse et peu de fer

Source : P. C. PISTORIUS and T. V. MOLTKE, "Pitting corrosion of heat-tinted stainless steel", Modifications of passive film conference, 15-17 February 1993, Paris

11



INSPIRING
INNOVATION
SINCE 1816

Le conditionnement de surface

Produits fabriqués à chaud

- Le grenaillage

Les aciers contenant du Cr ont une couche d'oxydes très compact qui nécessite d'être fissurée mécaniquement afin que le produit de décapage puisse atteindre le métal sous-jacent.

-> **Opération de grenaillage** : Projection à grande vitesse et en continu (jusqu'à 100m/s) de petites billes d'acier, de verre ou de céramique sur la surface à traiter.

Pour les aciers inoxydables, on proscriit les billes d'acier pour éviter l'incrustation de particules ferreuses qui sont des points d'amorçage de la corrosion sous atmosphère humide

- dissolution de Fe et hydrolyse des cations Fe^{3+} qui produit un milieu acide

12

Produits fabriqués à chaud

• Le décapage

Ce traitement est utilisé pour dissoudre les couches d'acier sous-jacente déchromées par l'oxydation. Il permet aussi de décrocher les restes de calamine non éliminées par le grenaillage.

Idéalement, les conditions de décapage doivent être adaptées de telle manière que la dissolution s'arrête naturellement lorsque la composition chimique nominale de l'acier est atteinte.

Dans la mesure où la résistance à la corrosion des aciers dépend étroitement de leur composition chimique,

Les conditions de décapage dépendent du type d'acier inoxydable

13

Produits fabriqués à chaud

• Le décapage

Conditions industrielles de décapage les plus courantes pour les aciers inoxydables **austénitiques** ou **duplex** (Tôles LAC) :

- Bain Fluonitrique : 150 g/l HNO_3 + 25 g/l HF à 55°C (E rédox +1,145 V/ H_2) ;
- Bain Fluosulfurique : 150 g/l H_2SO_4 + 50 g/l HF à 55°C (E rédox +0,625 V/ H_2).

Bains de décapage	Composition des bains	Temp. (°C)	Temps de décapage		Eredox (mV/AgAgCl)
			316LN oxydé	UR45N oxydé	
fluonitrique	150g/l HNO_3 25g/l HF	15	5h	24h	885
		55	45min	45min	930
fluosulfurique	150g/l H_2SO_4 50g/l HF	55	20min	45min	400

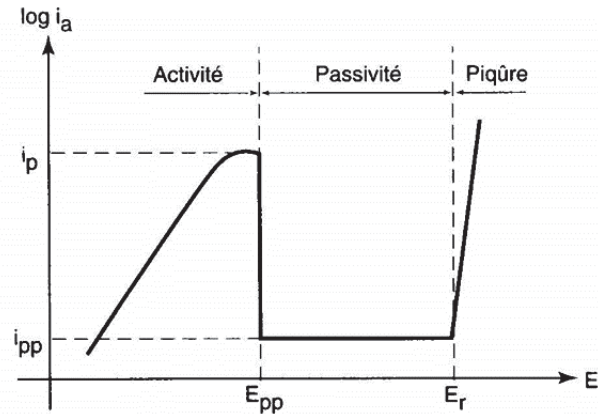
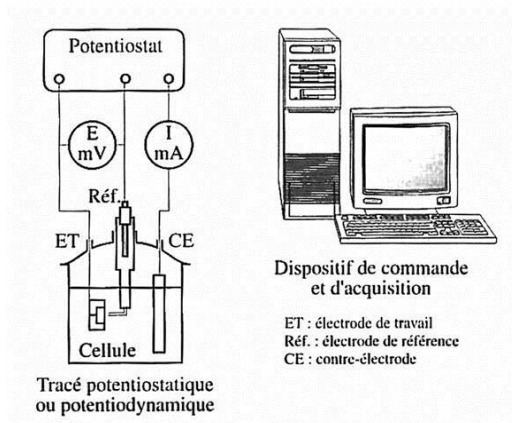
Conditions opératoires des décapages par immersion

14

Produits fabriqués à chaud

- Efficacité des produits de décapage industriels

Evaluation par Mesure du Potentiel de Piqûre en milieu NaCl 100g/l, aéré, 40°C



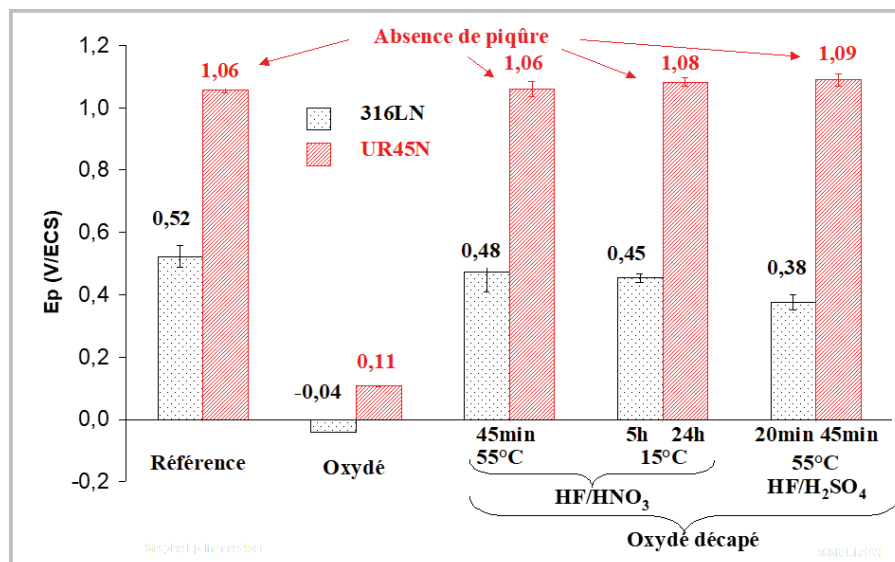
15

Produits fabriqués à chaud

- Efficacité des produits de décapage industriels

Evaluation par Mesure du Potentiel de Piqûre en milieu NaCl 100g/l, aéré, 40°C

Les états oxydés sont obtenus par application de « chaude de retrait » vers 700°C



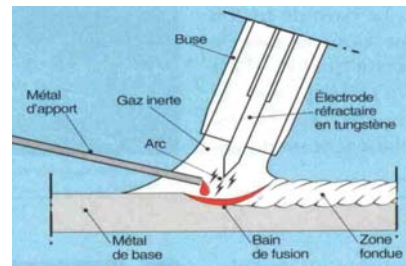
Source :
V. BAUDU, J. PEULTIER, Traitement des teintes d'oxydation sur les aciers inoxydables 316LN et UR45N. Rapport interne INDUSTRIEL/CRMC, Mai 2002

16

Produits soudés

Les opérations de soudage conduisent généralement à des oxydations moins importantes et plus localisées variant beaucoup avec la technologie de soudage mise en œuvre.

L'énergie de soudage et la protection éventuelle par un gaz neutre sont des critères majeurs déterminants de l'oxydation.



Exemple du soudage TIG

Produits soudés

- Nature des zones oxydées

Durant les opérations de fabrication comme le soudage, le redressage à la flamme (chaude de retrait), etc... les parties du métal portées à température plus ou moins élevée réagissent avec l'oxygène contenu dans l'atmosphère en formant un film d'oxyde de chrome plus ou moins épais et oxydé.

Ce film est majoritairement composé de Cr_2O_3 à basse température (200-350°C) et de CrO_3 au-dessus de 450°C. Son épaisseur dépend de la température ainsi que de la teneur en oxygène.

Produits soudés

- Nature des zones oxydées

Chauffé à une température élevée ($> 250^{\circ}\text{C}$) en présence d'oxygène, ce film augmente d'épaisseur jusqu'à ce qu'il devienne visible : la couleur devient plus foncée avec l'augmentation de l'épaisseur du film et avec la température. À une épaisseur de film critique, le film devient instable et commence à se décomposer.

Les zones fracturées créées offrent des sites de corrosion localisée.

La protection est donc essentielle et peut-être réalisée en protégeant le joint avec un gaz inerte (Argon ou Hélium).

Produits soudés

- Nature des zones oxydées



Fig 1a The result of unprotected underbead in welded austenitic stainless steel



Fig 1b To ensure no discolouration occurs the oxygen content needs to be reduced to 20 ppm (0.002%).

Lorsque la protection est insuffisante, des zones colorées plus ou moins oxydées se forment.

Elles doivent impérativement être éliminées par meulage et/ou décapage afin de récupérer les propriétés nominales de résistance à la corrosion, de l'acier, en particulier lorsque le milieu agressif peut induire une corrosion localisée.

Dans un environnement agressif impliquant des acides forts, les zones oxydées sont naturellement éliminées par la corrosion de sorte que le meulage ou le décapage n'est pas nécessaire.

Produits soudés

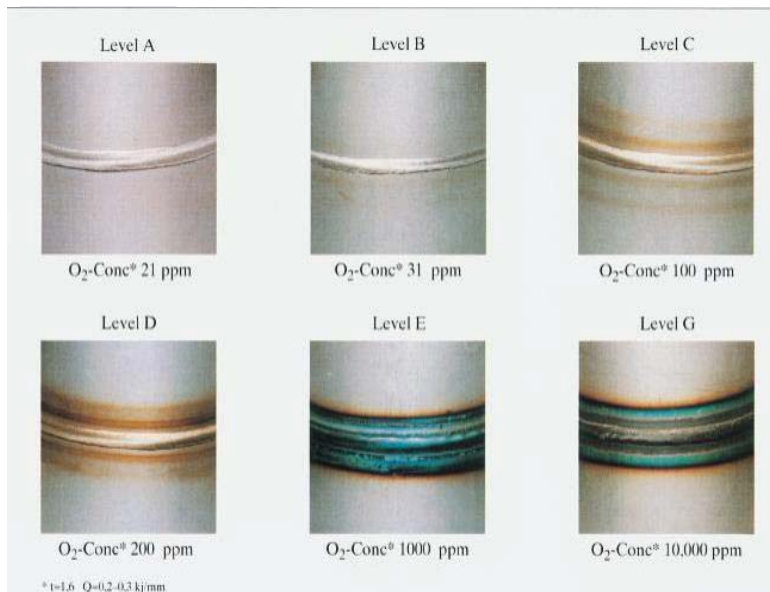


Fig. 3 Using a Reference Colour Chart, it is possible to specify an acceptable heat tint on and adjacent to TIG welds on stainless steel piping. This permits visual inspection as well as video endoscopy. Courtesy of FORCE Institute.

Coloration de surface sur soudure d'acier inoxydable :

Les colorations observées sont dues aux interférences lumineuses produites par la réflexion de la lumière au travers de ce film.

Par ailleurs, la rugosité peut conduire à des couleurs plus profondes.

21

Produits soudés

Exemple de colorations observées sur un acier inoxydable type AISI 304 :

Coloration	° C	° F
jaune pâle	290	554
jaune paille	340	644
jaune foncé	370	698
marron	390	734
marron pourpre	420	788
violet foncé	450	842
bleu	540	1004
bleu foncé	600	1112

Si l'on considère les séries austénitiques 304/316, les teintes thermiques jaune pâle ou jaune paille pâle qui sont principalement constituées de Cr_2O_3 ne sont pas considérées comme nocives pour la résistance à la corrosion.

22

Produits soudés

Exemple de colorations observées sur un acier inoxydable type AISI 304 :

Coloration	° C	° F
jaune pâle	290	554
jaune paille	340	644
jaune foncé	370	698
marron	390	734
marron pourpre	420	788
violet foncé	450	842
bleu	540	1004
bleu foncé	600	1112

Les autres colorations ainsi que les parties fortement oxydées expliquent une oxydation de surface importante sous forme de CrO_3 conduisant à une diminution de la teneur en chrome sous la teinte thermique et consécutivement à une diminution de la résistance à la corrosion.

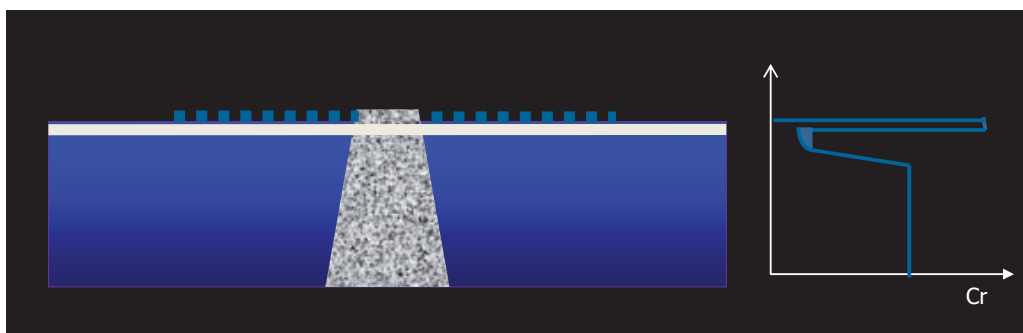
23

Produits soudés

- Déchromisation de l'acier en sous-surface

Sous l'oxyde de Cr, on constate un appauvrissement en Cr et une augmentation de la teneur en Fe en surface, ce qui conduit à une moindre résistance à la corrosion.

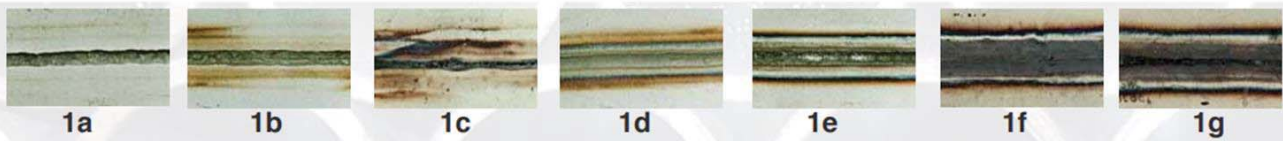
Répartition de la concentration en Cr dans l'épaisseur du matériau oxydé aux abords d'un joint soudé :



24

Heat Tint Recognition Chart For Stainless Steel Welding

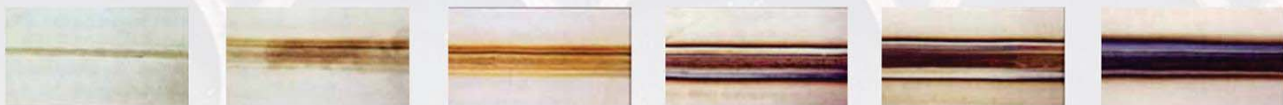
Oxidation colours have many different variations.
We have assembled a few here as guidelines.



Pictures 1a to 1 g provided by Norsok for the Norsok Standard M-601 Welding and Inspection of Piping (Edition 5 April 2008) (Annex B).

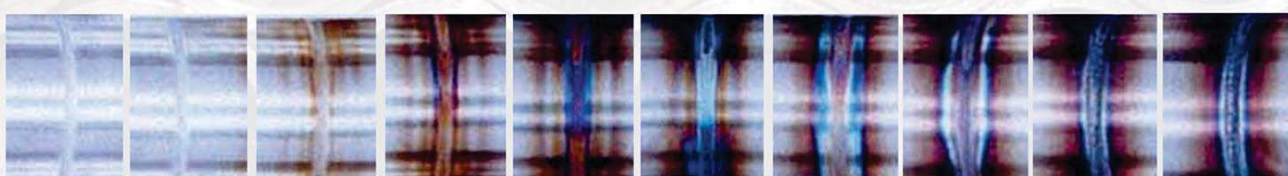
Legend:

- 1a Excellent gas coverage (Norsok).
- 1b Acceptable gas protection (Norsok).
- 1c Acceptable providing that blue areas are intermittent (Norsok).
- 1d Acceptable providing brown areas close to the weld are narrow and light coloured (Norsok).
- 1e, 1f and 1g Poor back purge not acceptable.



- 2a 12 ppm Oxygen level
- 2b 60 - 70 ppm Oxygen level
- 2c 70 - 90 ppm Oxygen level
- 2d 200 ppm Oxygen unacceptable
- 2e 250 ppm Oxygen unacceptable
- 2f 500 ppm Oxygen unacceptable

2018: These are the results of HFT® research using Argweld® Weld Purge Monitors®.



- 1 10 ppm
- 2 25 ppm
- 3 50 ppm
- 4 100 ppm (0.01%)
- 5 200 ppm (0.02%)
- 6 500 ppm (0.05%)
- 7 1,000 ppm (0.1%)
- 8 5,000 ppm (0.5%)
- 8 12,500 ppm (1.25%)
- 10 25,000 ppm (2.5%)

Heat Tint AWS-D18.2_1999 Guide for weld discolouration levels inside Austenitic Stainless Steel Tube

Oxidation colours need to be eliminated for most applications today.

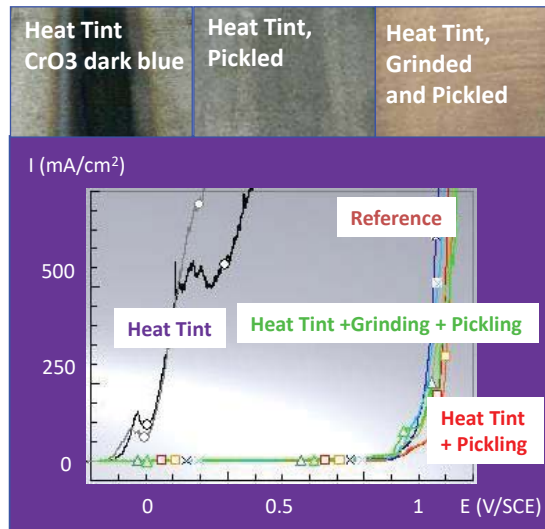
Use a **Weld Purge Monitor®** to eliminate oxygen to prevent oxides from forming and save the additional work load involved in removing the oxide film.

Use **Argweld® PurgEye® Weld Purge Monitors®** to detect oxygen levels down to 10 ppm to eliminate oxidation, weld reject and potential weld failure.

Produits soudés

- Relation entre la couleur des oxydes et la résistance à la corrosion

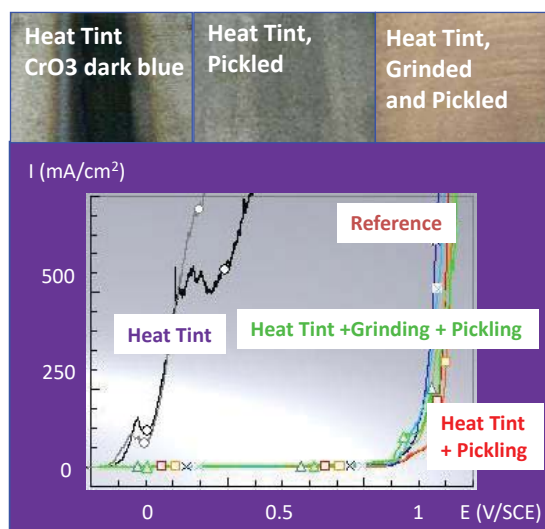
Aspects de Surface



Courbes de Polarisation sur AISI 316L. Milieu : NaCl 100 g/l aéré, 40°C

27

- L'oxyde thermique bleu foncé (CrO_3) produit lors du soudage est très néfaste :
 E_{piq} de la surface colorée est diminué de 1 volt par rapport à une surface industrielle de référence (recuite et décapée en atelier)
- Les courbes en noir et gris, représentant 2 tests sur l'oxyde thermique montrent que la couche passive du matériau est inexistante.
- Un décapage (HNO_3 + HF industriel) ou un Meulage + Décapage restaure totalement les propriétés de la passivité (E_{piq} identiques)



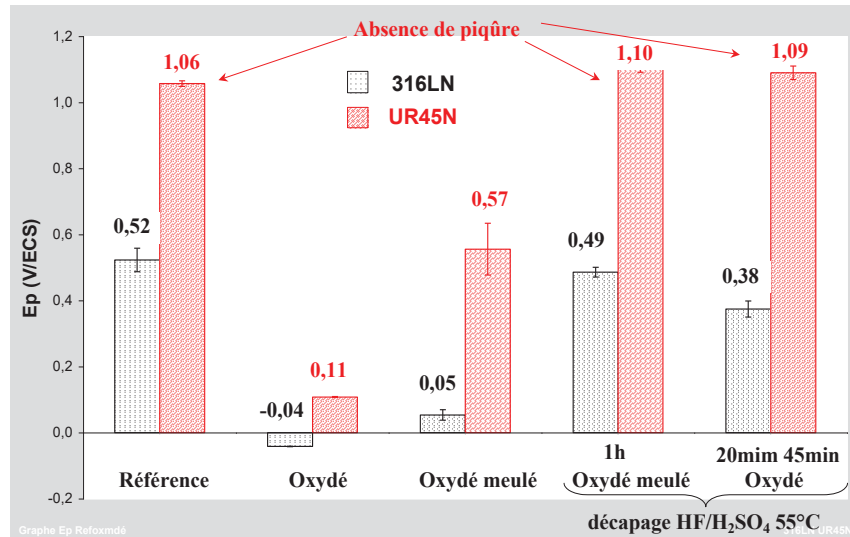
Courbes de Polarisation sur AISI 316L. Milieu : NaCl 100 g/l aéré, 40°C

28

Produits soudés

- Effet du meulage sur la résistance à la corrosion localisée

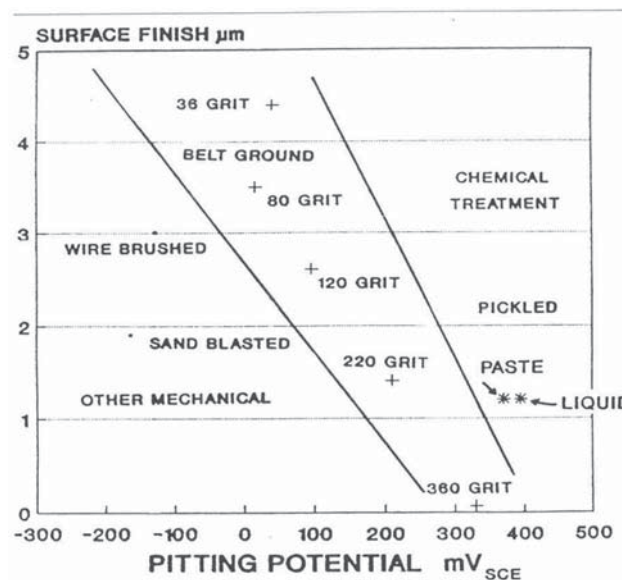
Aciers inoxydables 316L et UR45N - Oxydé 5 mn à 1050°C



29

- Comparaison des préparations de surface sur la résistance à la corrosion localisée

Acier du type 316L
(17Cr-12Ni-2Mo)
Oxydé 5 mn à 1050°C



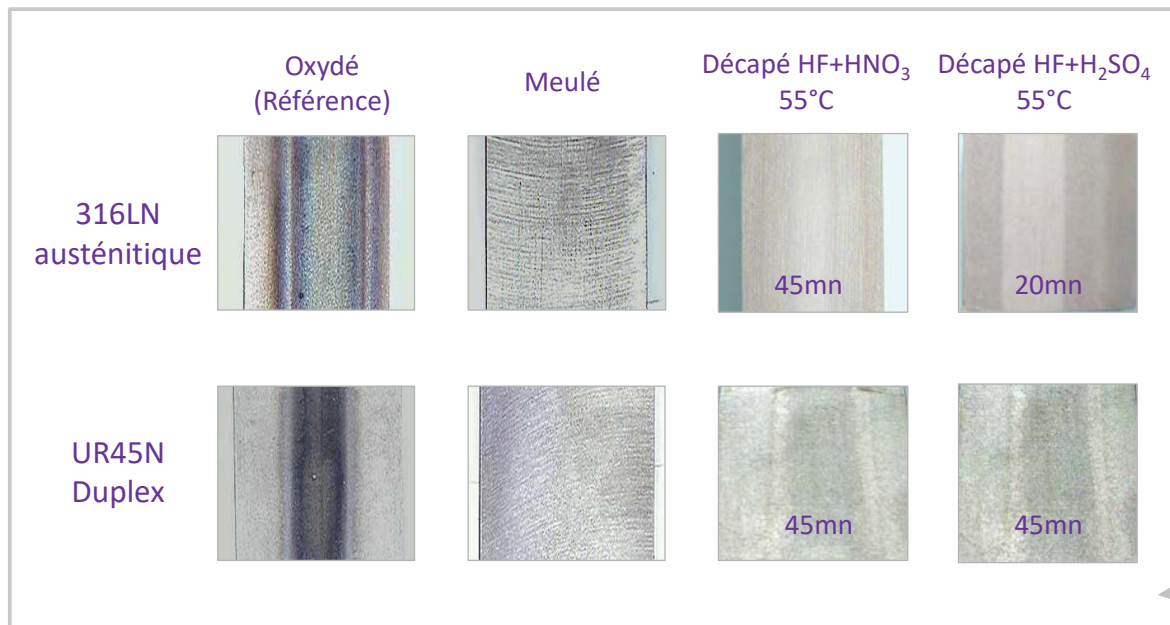
Potentiel de piqûre en milieu NaCl 0,1M à 25°C

Préparations de surface : (wire brushed = brossé, sand blasted = sablé et belt ground = meulé à l'aide d'une bande abrasive)²³.

30

- Aspect des soudures après traitements mécaniques ou chimiques (décapage industriel)

- Bain Fluonitrique : 150 g/l HNO_3 + 25 g/l HF à 55°C (E rédox +1,145 V/ H_2) ;
- Bain Fluosulfurique : 150 g/l H_2SO_4 + 50 g/l HF à 55°C (E rédox +0,625 V/ H_2).



31

Produits soudés

- Elimination des zones thermiquement oxydées

Les oxydes de chrome ne peuvent pas être dissous par un acide oxydant comme HNO_3 .

Un bain plus réducteur doit être utilisé comme un bain de décapage «classique» composé de HNO_3 + HF (1 heure à 50 ° C est un minimum). Des pâtes de décapage à base de HF + HNO_3 peuvent également être utilisées.

Pour une légère teinte thermique, une solution d'acide citrique à 5% à pH 3 (obtenue par ajout de NH_4OH) est efficace sur les aciers du type 316L grâce à ses propriétés chélatantes. La durée dépend de l'épaisseur de la teinte mais 2 heures est une valeur courante.

32

Produits soudés

- **Elimination des zones thermiquement oxydées**

Les bains de décapage sont largement utilisés en atelier, mais dans certaines situations, des pâtes de décapage sont utilisées à la place, notamment sur des équipements qui ne peuvent pas être totalement immergés ou lorsque des liquides ne peuvent pas être utilisés pour des raisons de sécurité ou de risque de pollution. Les pâtes de décapage sont faciles à utiliser sur des surfaces petites ou verticales et sur des soudures pour éliminer les teintes thermiques.

Les compositions chimiques approximatives de quelques produits du commerce ainsi que les conditions d'application réalisées sont mentionnées dans le tableau ci-après :

33

PRODUITS DECAPANTS DU COMMERCE pour « Désoxydation » et/ou « Passivation »

Quelques exemples

En général, ce sont des Pâtes ou des Gels, parfois des liquides pour applications locales sur chantier :

- **DINOX.10.H (Surfax 45)** : pâte nettoyante décontaminante, passivante et décapante pour aciers inoxydables, permet en particulier de solubiliser les rouilles exogènes - produit exempt de tout acide minéral fort (HCl , H_2SO_4)
- **Métagel 16 (Surfax 45)** : décapant aciers inoxydables, permet entre autres d'éliminer les restes de calamine du traitement thermique industriel et les films d'oxyde dûs au soudage - produit à base de HF et de H_3PO_4
- **Décapoli Améthyste (Poligrat)** : gel à base d'acide nitrique et fluorhydrique pour le décapage des aciers inoxydables austénitiques - produit exempt de chlorures et d'espèces soufrées
- **Décapoli rapide (Poligrat)** : pâte acide pour le décapage des cordons de soudure sur les ouvrages en aciers austénitiques de toute nuance - produit exempt de chlorures et de composés soufrés - l'utilisation d'une autre solution passivante, à base d'acide nitrique et d'inhibiteurs, en final est recommandée".
- **RedOne ref. MLP 41405 (Avesta)** : produit décapant et passivant à faible émission de vapeurs toxiques, applicable au pinceau. Temps d'application 30 mn à 48H.
- **GX 2000 (Atlantique Technique Soudage Coupage)** : produit décapant et passivant applicable au pinceau. Temps d'application : 15 à 45 mn selon la température.

34

Produits soudés

- **Elimination des zones thermiquement oxydées**

Conditions opératoires et analyses de quelques produits de décapage du commerce

Produits de décapage	Composition chimique (% massique)*					T (°C)	Temps de décapage (h)			
							Par période			Total
	HF	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	pH		1 ^{ière}	2 ^{ième}	3 ^{ième}	
Dinox.10.H				12,7	1,02	25	2	4	18	24
Métagel 16	1,2	3,3	3,8	17,8	2,33	25	2	4	18	24
Décapoli rapide	6,9	12,7	0,3		2,15	25	2	2	-	4
	6,9	12,7	0,3		2,15	25	5	-	-	5
Décapoli Améthyste	8,3	14,4	0,4		2,20	25	2	3	-	5

35

- **ANALYSE DES PRODUITS DÉCAPANTS/PASSIVANTS DU COMMERCE**

Quelques exemples

Produits de décapage	Composition chimique (% massique)*					T (°C)	Temps de décapage (h)			
							Par période			Total
	HF	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	pH		1 ^{ière}	2 ^{ième}	3 ^{ième}	
Dinox.10.H				12,7	1,02	25	2	4	18	24
Métagel 16	1,2	3,3	3,8	17,8	2,33	25	2	4	18	24
Décapoli rapide	6,9	12,7	0,3		2,15	25	2	2	-	4
	6,9	12,7	0,3		2,15	25	5	-	-	5
Décapoli Améthyste	8,3	14,4	0,4		2,20	25	2	3	-	5

Tableau 3 : Conditions opératoires et analyses des solutions commerciales de décapage (*déterminées au CRMC).

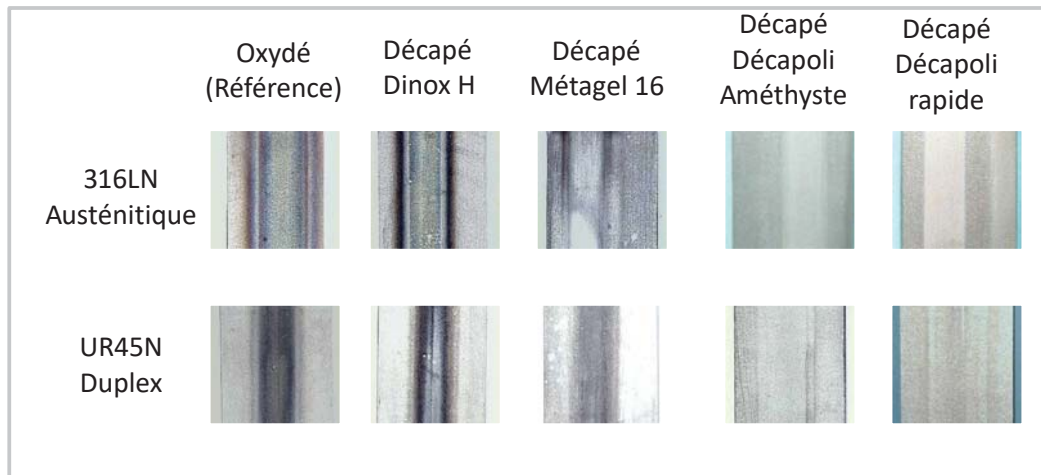
Le rôle de l'acide fluorhydrique est primordial car il a la propriété unique de pouvoir dissoudre presque tous les oxydes inorganiques. Par ailleurs, dans le cas du bain fluosulfurique, il stabilise le potentiel d'oxydo-réduction grâce à son effet complexant vis à vis des ions Fe³⁺ issus de la dissolution ; ceci permet notamment l'allongement de la durée de vie du bain.

36

Produits soudés

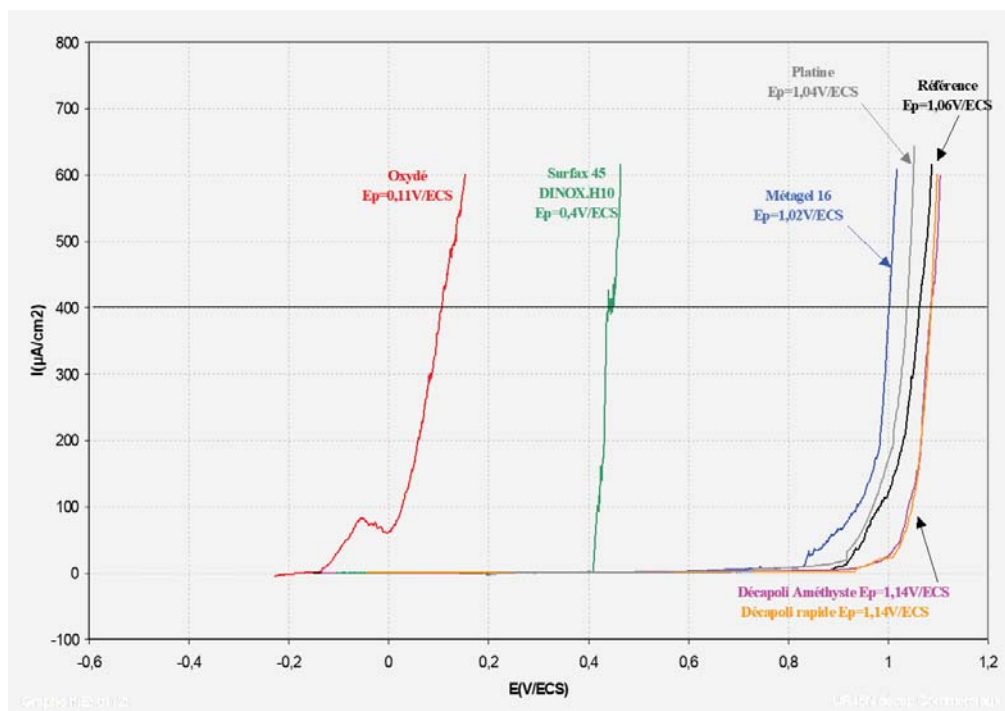
- **Elimination des zones thermiquement oxydées**

Observations des zones oxydées décapées par applications locales au moyen de pâtes ou de gels



37

- **Effet du décapage par pâte ou gels du commerce sur la résistance à la corrosion localisée**



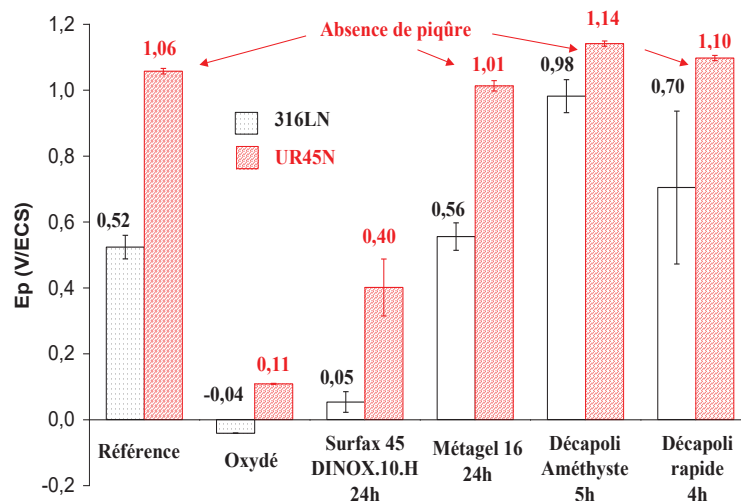
Courbes de Polarisation sur acier du type 316LN oxydé à 700°C, en milieu NaCl 100 g/l aéré à 40°C

38

Produits soudés

- Efficacité des produits de décapage du commerce

Evaluation par Mesure du Potentiel de Piqûre en milieu NaCl 100g/l, aéré, 40°C



Source :
V. BAUDU, J. PEULTIER,
Traitement des teintes
d'oxydation sur les aciers
inoxydables 316LN et
UR45N. Rapport interne
INDUSTEEL/CRMC, Mai
2002

39

Produits soudés

- Efficacité des produits de décapage du commerce

Les résultats des mesures de potentiels de piqûre montrent que les pâtes ou gel à base d'acide phosphorique ne permettent pas dans des temps industriellement acceptables de nettoyer correctement les zones oxydées. Par contre, les pâtes ou gel à base fluonitrique sont efficaces sur les nuances 316LN (austénitique) et UR45N (duplex), même en l'absence de meulage préalable ; elles redonnent ainsi aux matériaux leur propriétés intrinsèques aussi bien esthétiques que de résistance à la corrosion localisée.

La post-passivation n'est pas nécessaire parce que ces produits sont formulés pour assurer le décapage et la surpassivation des aciers inoxydables.

40

Produits métallurgiques « à froid » laminés ou usinés

De part leur procédés de fabrication, ces produits présentent des surfaces non calaminées et peu oxydées au sens de l'oxydation thermique des produits à chaud. Sur ces produits, une opération de décapage n'est pas nécessaire.

Par contre, de faibles oxydations très superficielles consécutives à des phénomènes de frottement, du polissage ou de l'usinage sont possibles. Les surfaces nécessitent donc des opérations de « conditionnement » du film passif et de nettoyage.

Quels traitements de surface pour garantir la qualité du film passif

Le décapage est un traitement chimique visant à éliminer la calamine ainsi que la couche appauvrie en Cr sous-jacente.

Outre la couche d'oxydes, toute autre pollution pouvant altérer les propriétés de surface doit être éliminée pour qu'un film passif efficace puisse se former naturellement par réaction de l'acier inoxydable avec l'environnement (atmosphère ou tout autre milieu chimique). Parmi ces pollutions, on peut citer principalement :

- **les particules ferreuses** qui sont extrêmement néfastes, en particulier dans les applications où les chlorures sont présents. En effet, en milieu aqueux, du FeCl_3 est produit à la suite de la dissolution de ces particules et son hydrolyse conduit à la formation de HCl agressif (acide très réducteur). Ce processus conduit à une corrosion localisée de l'acier inoxydable sous les particules ferreuses.

Quels traitements de surface pour garantir la qualité du film passif

- les particules ferreuses :

Elles peuvent être éliminées en utilisant un traitement dit de «Décontamination» au moyen d'acide nitrique dilué (10-20% HNO_3) à température ambiante. Dans la mesure où l'acide nitrique favorise l'oxydation des éléments d'alliage, ce traitement est souvent appelé traitement de «Passivation» mais en réalité, un tel traitement n'est pas nécessaire pour renforcer le film passif.

- l'huile, la graisse et les autres lubrifiants :

Ils doivent être éliminés de la surface avant le traitement thermique ou le soudage afin d'éviter la réaction entre le carbone et le chrome de l'acier qui peut conduire à la formation de carbures de chrome (Cr_23C_6) en particulier dans les joints de grains de l'acier, ceci entraînant le développement d'une corrosion inter cristalline.

43

Quels traitements de surface pour garantir la qualité du film passif

• Dégraissage

Élimination de films graisseux ou huileux résiduels (lubrifiants, huiles de laminage, émulsions d'usinage, huiles d'emboutissage...)

Formation de taches, surdécapage local, formation de résidus carbonés

Dégraissage en milieu aqueux : solutions alcalines (soude, carbonate de sodium), avec addition de phosphates trisodiques et d'agents mouillants, intérêt de l'augmentation de température (80 à 100°C)

Dégraissage en solutions organiques : hydrocarbures chlorurés (perchloréthylène, white spirit...) fluorés (fréon), alcool, acétone ou alcool + acétone

Dégraissage électrolytique : soude 50 à 100 g/l, carbonate de sodium 50 à 100 g/l ou potasse 60 g/l, carbonate de potassium et cyanure de potassium 10 g/l.

Température 80 à 100°C, densité de courant: 3 à 5 A/dm², tension 6 à 10V

Dégraissage par ultra sons : développement du maximum d'énergie pour les fréquences les plus élevées → nettoyage des zones difficiles d'accès

*Attention aux prescriptions relatives au danger d'emploi de matières dangereuses
benzène, trichloréthylène (aspiration des vapeurs, aération, protection du personnel)*

Quels traitements de surface pour garantir la qualité du film passif

• Décontamination - Passivation

Cette opération est recommandée en particulier lorsque l'acier inoxydable est prévu pour être en contact avec des milieux chlorurés. La présence de particules de fer, de fonte, d'acier doux, d'acier au carbone ou d'acier faiblement allié sur la surface de l'acier inoxydable conduit à la formation de chlorures métalliques, en particulier de FeCl_3 qui, par hydrolyse génère de l'acide chlorhydrique HCl . Cet acide se forme autour des particules ferreuses produisant ainsi une destruction locale du film passif et donc une corrosion localisée.

L'élimination des particules ferreuses est réalisée au moyen de solutions à base d'acide nitrique (tableau ci-après) qui présente le double avantage de dissoudre rapidement le fer et de promouvoir une oxydation plus rapide du chrome qui est l'élément majeur de la passivation .

45

Quels traitements de surface pour garantir la qualité du film passif

• Décontamination - Passivation

Procédures de Passivation (selon norme ASTM A380)

Grade	Treatment	Temperature	Time
Grades avec au moins 16% Chrome (sauf grades à usinabilité améliorée (303, ...))	20-50% HNO_3	temp.ambiante à 40°C	30-60 minutes
Grades avec moins de 16% Chrome (sauf grades à usinabilité améliorée(416, ...))	20-50% HNO_3	temp.ambiante à 40°C	60 minutes
Grades à Usinabilité Améliorée (303, 416 et 430F	20-50% HNO_3 + 2-6% dichromate de Na	temp.ambiante à 50°C	25-40 minutes

46

Quels traitements de surface pour garantir la qualité du film passif

• Passivation

Traitement destiné à augmenter l'épaisseur de la couche passive pour améliorer la tenue à la corrosion et à faciliter l'adhésion d'un polymère (conversion)

Type de traitement	Composition du bain	Température (°C)	Temps d'immersion (min)
Chimique	Acide nitrique (d = 1,40) : 200 ml/l Fluorure de sodium : 22,5 g/l	60	5
Chimique	Acide sulfurique (d = 1,84) : 300 ml/l Bichromate de sodium 400 g/l	80	60
Chimique	Acide chlorhydrique (d = 1,15) : 500 ml/l Chlorure ferrique (d = 1,41) : 500 ml/l	20	20
Electro-chimique	Acide nitrique (d = 1,40) : 770 ml/l	80	2 mA/cm ² , 60 min Cathode inox
Electro-chimique	Acide sulfurique (d = 1,84) : 260 ml/l Bichromate de sodium : 400 g/l	80	1 mA/cm ² , 20 min, Cathode en plomb
Electro-chimique	Acide sulfurique (d = 1,84) : 273 ml/l	20	2 mA/cm ² , 20 min Cathode en plomb

47

Autres traitements

• Décapage électrolytique

Le décapage électrolytique peut s'effectuer en solution acide ou alcaline, soit en condition anodique, soit en condition cathodique.

En **condition anodique**, le dégagement d'oxygène va favoriser le décollement des oxydes et leur passage à un degré d'oxydation supérieur qui va les rendre solubles.

En **condition cathodique**, le dégagement d'hydrogène va favoriser le décollement des oxydes, avec une conservation de l'état de surface, mais rend nécessaire une bonne maîtrise de la pénétration d'hydrogène.

Le décapage anodique en milieu sulfurique (200/250g/l entre 20 et 60°C) est celui qui est le plus utilisé pour les aciers au carbone, sous 20A/dm². Il est possible d'utiliser des solutions alcalines avec des complexants : soude 250g/l, gluconate de sodium 100g/l entre 80 et 90°C, 20 à 30A/dm²

Le décapage des aciers inoxydables ferritiques et martensitiques se fait en conditions oxydantes HNO₃ 100ml/l, HF 20/30ml/l ou 20/30g/l NaF. Le décapage des aciers inoxydables austénitiques se fait plutôt en solution sulfurique (100ml/l) et à chaud

• Coloration des aciers inoxydables par voie sèche

Les procédés de coloration par voie sèche utilisent, soit l'effet direct de la température, soit le traitement par plasma oxydant,

Couleur	Température
Jaune pâle	290°C
Rose	340°C
Jaune foncé	370°C
Brun-rouge	390°C
Violet	420°C
Violet foncé	460°C
Bleu	540°C
Bleu foncé	600°C

Les couches obtenues par **voie thermique** passent du jaune au bleu pour des températures d'oxydation comprises entre 290 et 600°C.

La résistance des couches à l'abrasion est améliorée par immersion dans un mélange sulfochromique et sulfate de manganèse, suivie par un maintien de 10 min à 500°C.

La coloration peut également être obtenue par traitement sous **plasma oxydant** (Ar+O₂) (1 à 100mA/cm², 200 à 3000V, pendant quelques min)

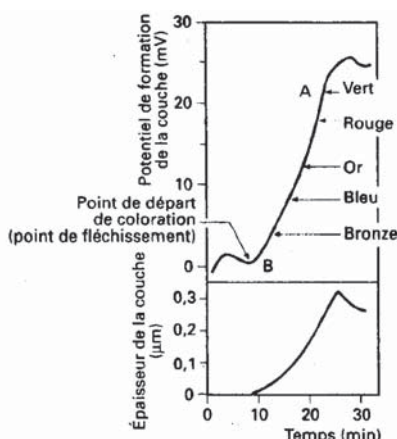
pour obtenir des épaisseurs d'oxydes comprises entre 30 et 200 nm avec des colorations allant du jaune au vert selon la durée du traitement. Ces traitements peuvent être faits en continu à faible vitesse sur produits plats.

Les films obtenus de cette manière sont très hygroscopiques et recouverts de résines.

49

• Coloration des aciers inoxydables par voie liquide

La coloration des aciers inoxydables peut être obtenue par **conversion chimique** (immersion dans un mélange sulfochromique à 85°C)



Couleurs obtenues par le procédé INCO en fonction du potentiel et du temps

Par **oxydation anodique** en milieu sulfurique avec bichromate de sodium à environ 80°C.

Large palette de couleurs : or, bronze, bleu, violet, rouge et vert

Par **procédé mixte** associant conversion chimique et fixation électrochimique pour améliorer la résistance mécanique de la couche d'oxyde

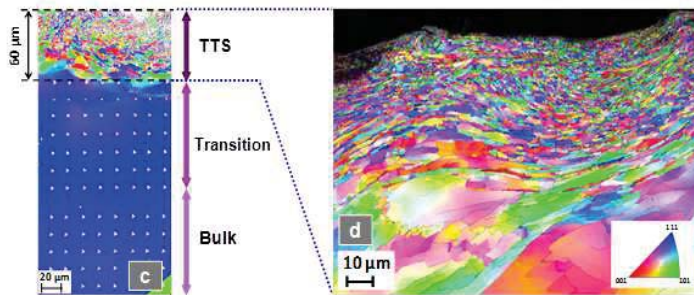
→ Procédé INCO très utilisé dans l'industrie du bâtiment (temple Shakaden à Tokyo) (plafonds constitués de panneaux couleur or)

50

**Merci
de votre attention**



Mechanical surface treatments : application to stainless steels.



G. Kermouche
kermouche@emse.fr

Laboratoire Georges Friedel,
UMR5307 CNRS

Ecole des Mines de Saint-Etienne

May 26th 2021



INSPIRING INNOVATION  INNOVANTE PAR TRADITION

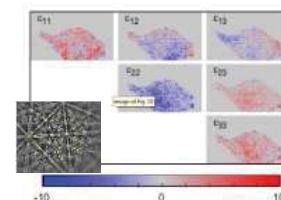
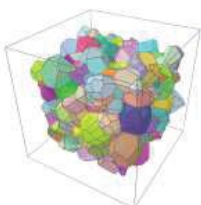
PMM – Physics and Mechanics for Metallurgy

■ Facts & figures :

- **40 people** : 10 Academics (2 CNRS), 10 Ing. Tech. Adm.; 20 PhD students – post-docs ...

■ Key skills : Multiscale approach of thermomechanical treatments of metallic materials

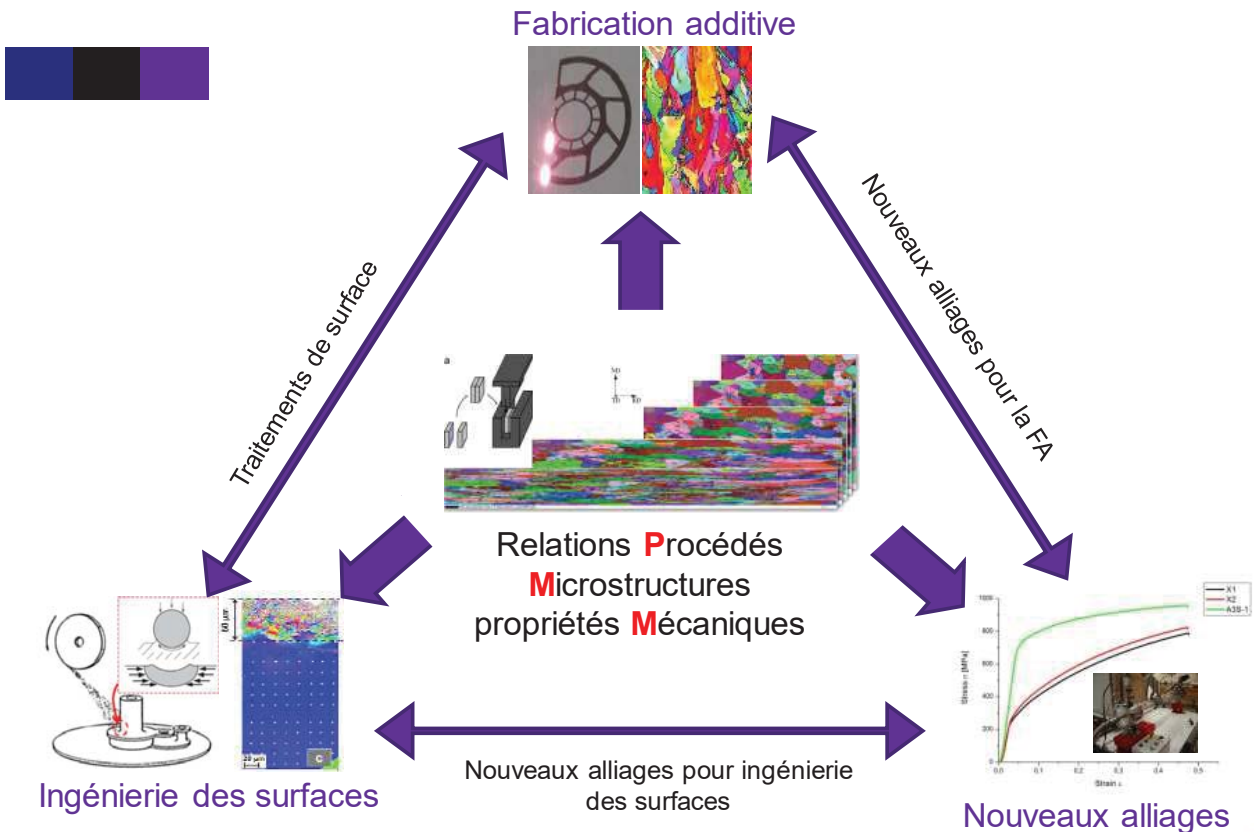
- Metallurgy and mechanics of materials
- Mesoscopic modelling
- Local characterisation methods



■ A single aim : thermomechanical loading induced consequences (microstructure, mechanical properties) in the context of :

- Bulk Treatments : rolling, forging, stamping
- Surface treatments : peening, burnishing, laser processing
- Innovative processes : additive manufacturing, ...

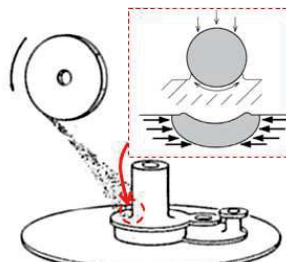
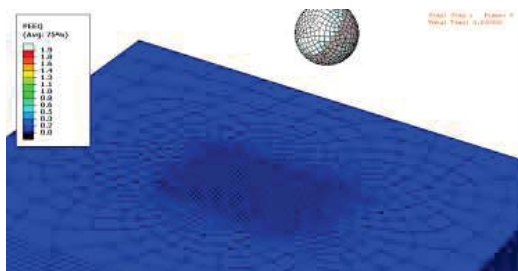




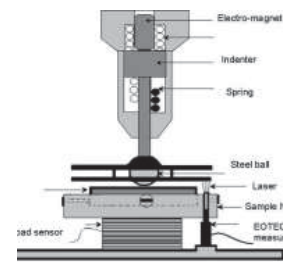
About surface mechanical treatments (SMT)

Kind of SMT

- Impact-based SMT (cold deformation, medium to high strain rate : 10^2 - 10^4 s $^{-1}$)



Shot peening



Percussion

- Scratch-based SMT (cold or hot deformation, medium strain rate : 10^2 - 10^3 s $^{-1}$)



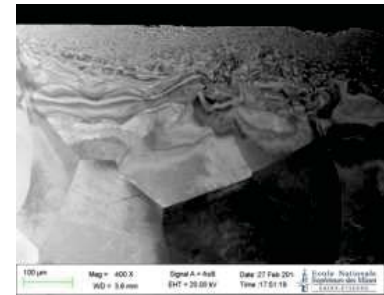
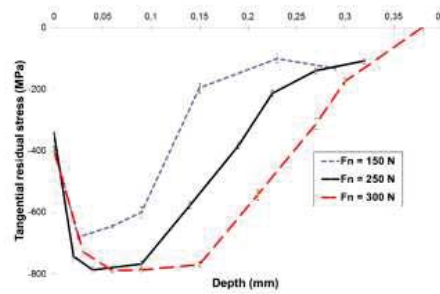
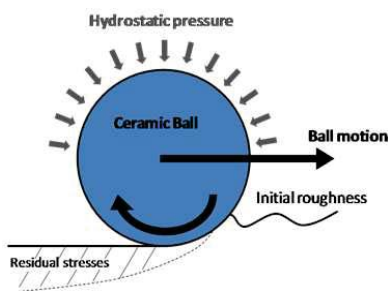
superfinishing



Burnishing

Consequences of surface mechanical loading

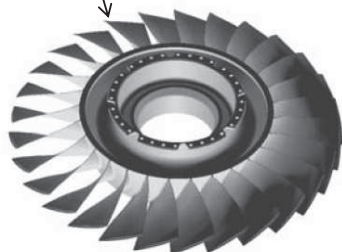
■ Creation of gradients of mechanical properties in the near-surface



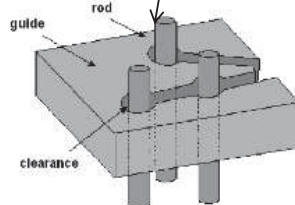
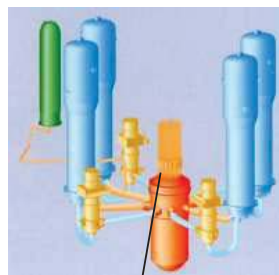
- **Compressive residual stress-field** -> improve fatigue resistance
- **Near-surface microstructure refinement** -> increase hardness and wear resistance.
- **Enhance diffusion** -> improve subsequent thermochemical process.



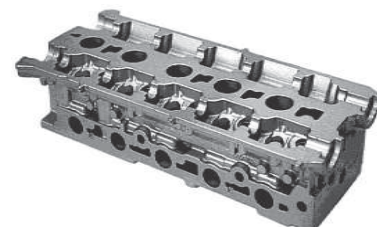
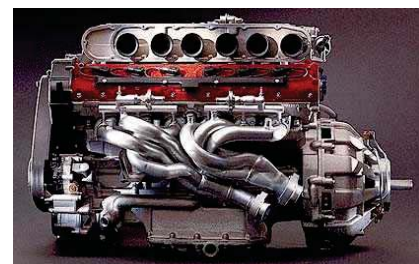
Academic research or an industrial need ?



Aircraft industry



Nuclear industry



Automotive industry

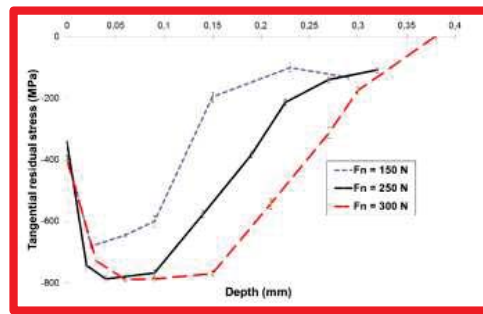
- *Successfully used by industry for years*
- *Process parameters are empirically chosen*



A high need of academic research

Consequences of surface mechanical loading

- Creation of gradients of mechanical properties in the near-surface

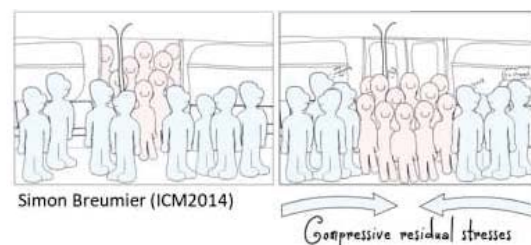
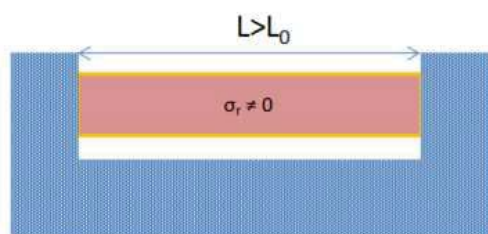


- **Compressive residual stress-field** -> improve fatigue resistance
- **Near-surface microstructure refinement** -> increase hardness and wear resistance.
- **Enhance diffusion** -> improve subsequent thermochemical process .

About residual stresses

Definition

- Residual stresses are stresses that remain in a solid material after the original cause of the stresses has been removed.

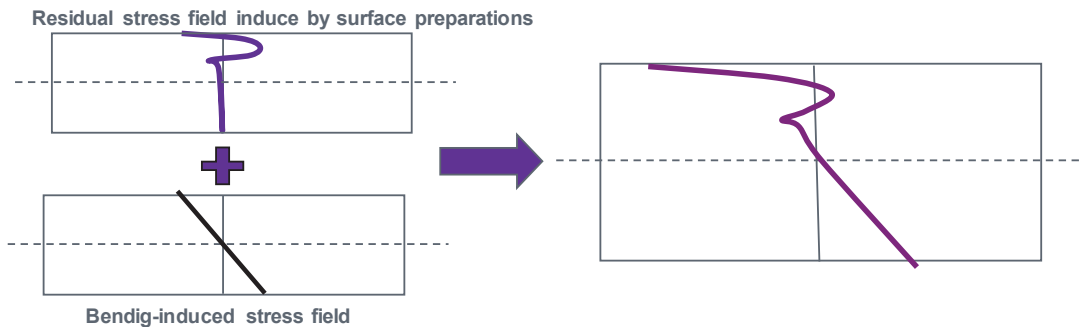


- Residual stresses can occur through a variety of mechanisms :
 - Mechanical origin: Local plastification inducing unrelaxed elastic strains
 - Thermal origin: due to temperature gradient during a thermal process.
 - Physical origin: defects in solids (vacancies, dislocations, ...)

About residual stresses

Residual stresses and mechanical design

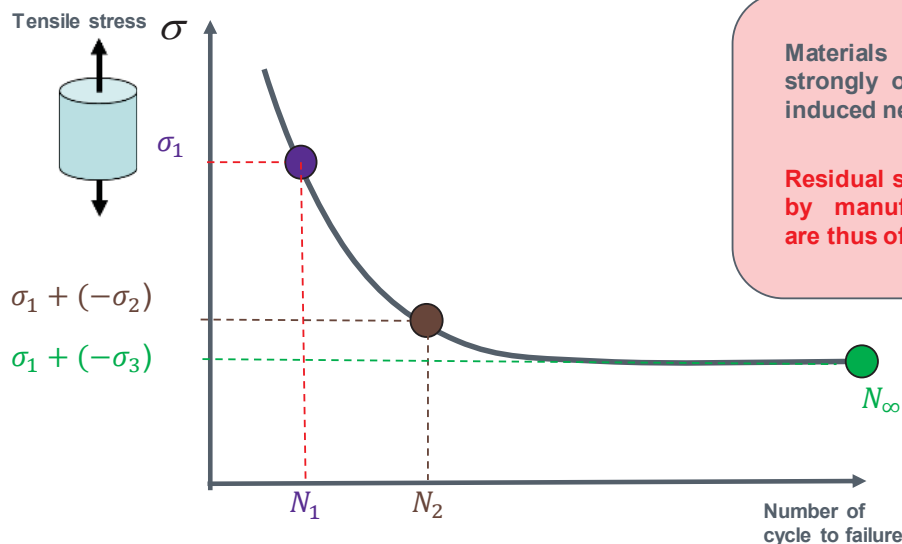
- Principle of superposition in linear elasticity: The residual stress field can be added to the stress field induced by the external loads while the stress level is above the elastic limit.
- Example : design of beam loaded by a bending moment and a residual stress field resulting of the manufacturing process.



About materials durability

Residual stress and fatigue of materials

- Fatigue life is usually predicted using Wohler's curves



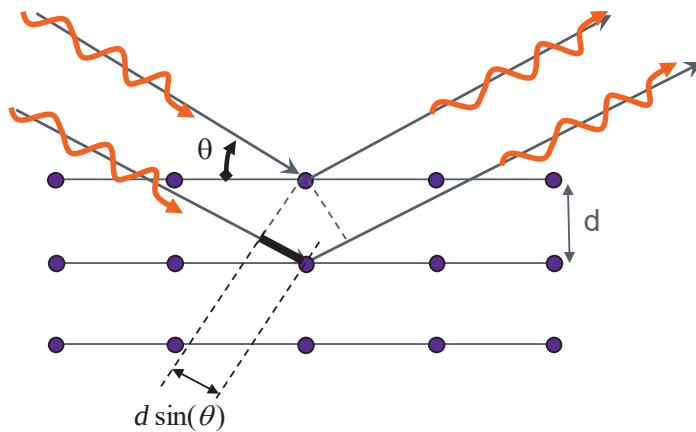
Materials fatigue depends strongly on the tensile stress induced near a fatigue crack

Residual stress field generated by manufacturing processes are thus of primary importance

Residual stress measurements

X-ray diffraction

- Diffraction from a three dimensional periodic structure
 - Bragg's law : consequence of interference between waves reflecting from different crystal atomic planes.



Bragg's law

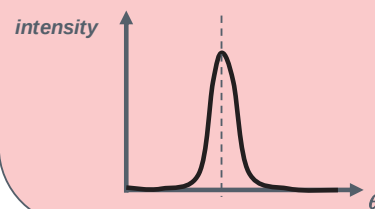
$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

λ : Wave length

d : distance between crystal planes

n : integer

θ : the angle of the diffracted wave

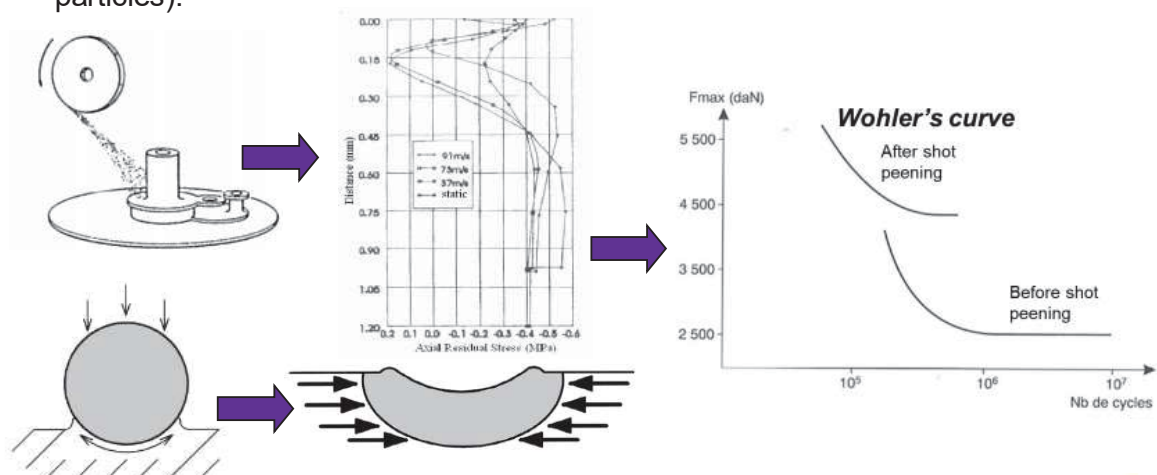


Thanks to X-Ray diffraction, it is possible to use the distance between atomic planes as strain gauges

Peening processes

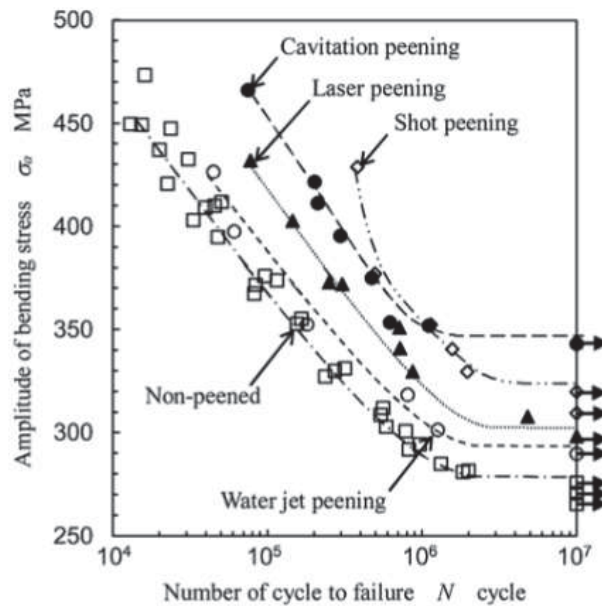
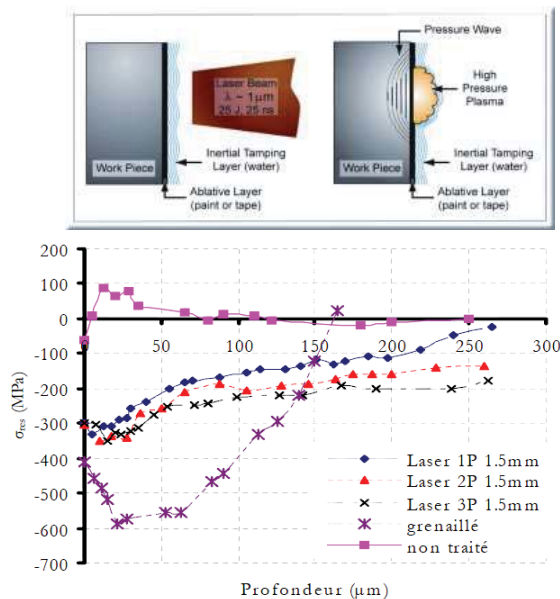
Principle :

- Cold working process used to produce a compressive residual stress layer and modify mechanical properties of metals by taking advantages of the local plastic deformation induced by shots (round metallic, glass, or ceramic particles).



Peening processes and stainless steels

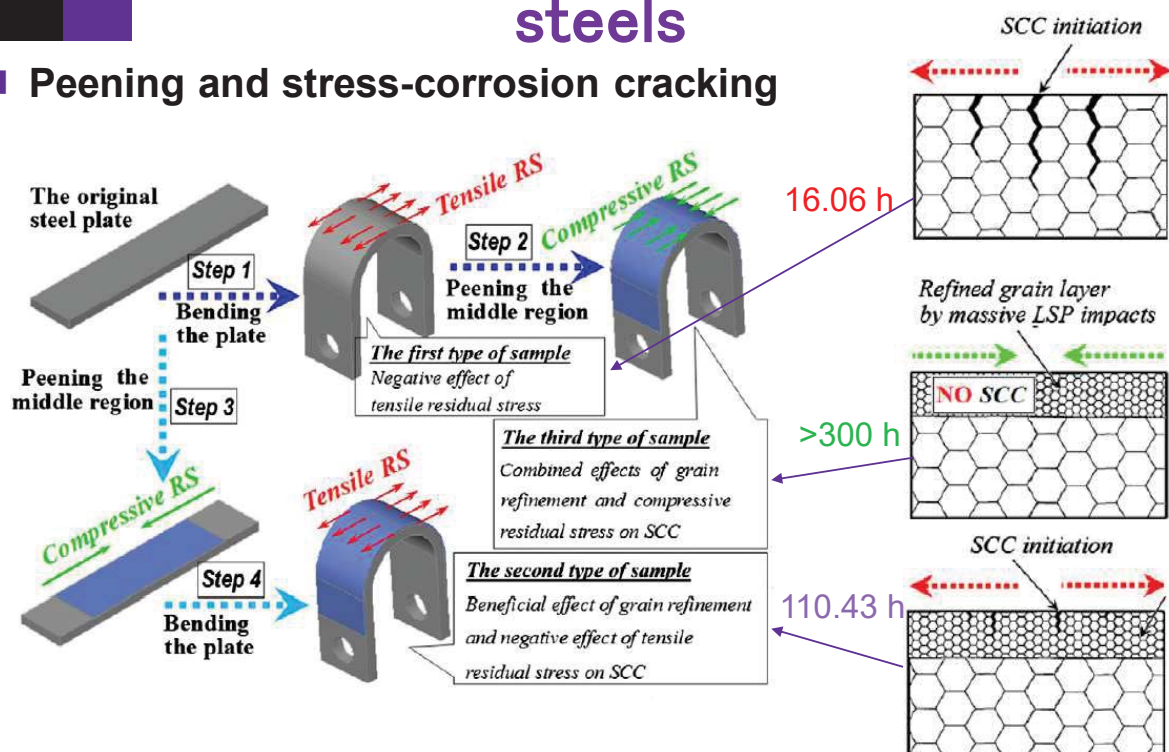
Peening and fatigue life



H. Soyama, "Comparison between the improvements made to the fatigue strength of stainless steel by cavitation peening, water jet peening, shot peening and laser peening", J. Mat. Proc. Tech 269, 2019, pp 65-78

Peening processes and stainless steels

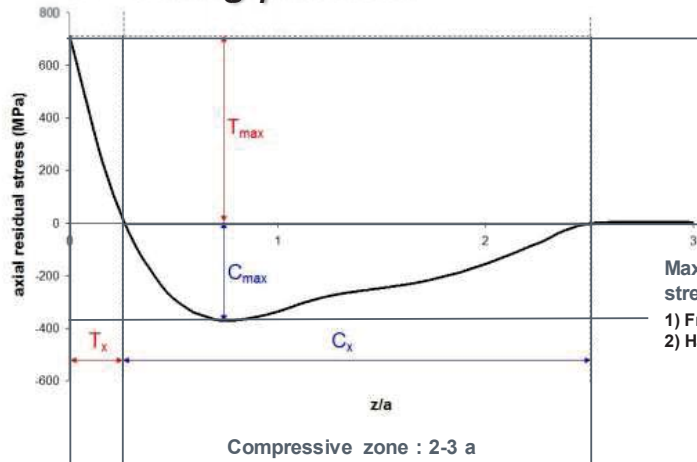
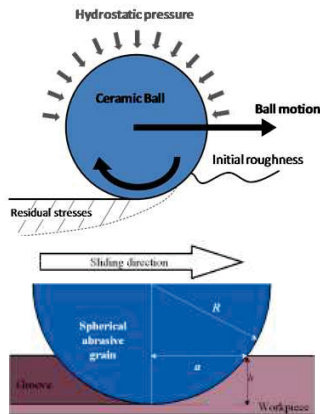
Peening and stress-corrosion cracking



Lu et al, "Effects of laser peening on stress corrosion cracking (SCC) of ANSI 304 austenitic stainless steel", Corr. Sci. 60, 2012, pp 145

Sliding/rolling based processes

■ Near-surface cold-working process



Max tensile stress depends on :

- 1) Friction coefficient
- 2) Contact severity
- 3) Sliding speed

Max compressive stress depends on :

- 1) Friction coefficient
- 2) Hardness

Tensile zone : 0-0.5 a

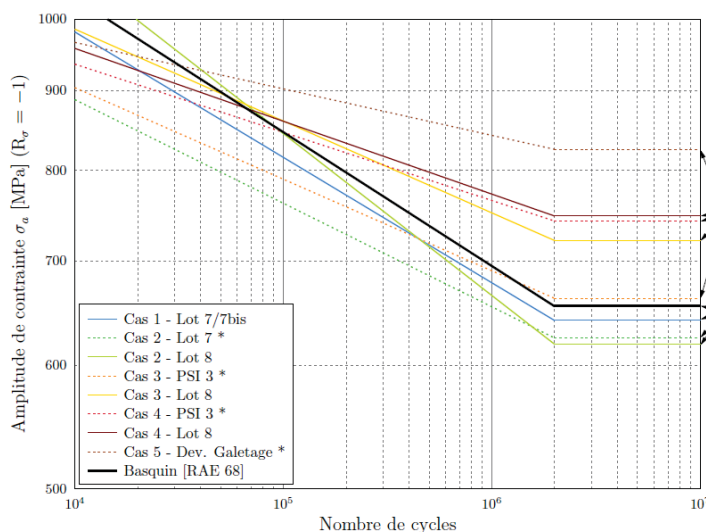
Compressive zone : 2-3 a

- 1) Prediction of the residual stress curve induced by a sliding/rolling contact
- 2) Tool design to obtain the best residual stress profile.

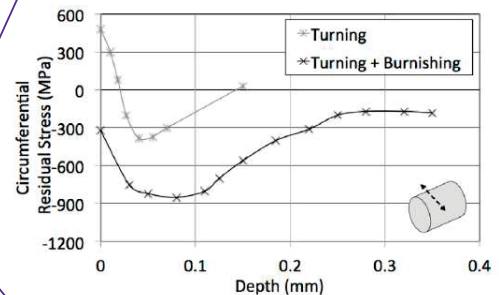
G. Kermouche, J. Rech, H. Hamdi, J.M. Bergheau, "On the residual stress field induced by a scratching round abrasive grain", *Wear* 269 (1-2), 2010, pp 86-92

Sliding/rolling based processes

■ Burnishing and fatigue life (15-5PH)



Turning + Burnishing
Ball Ø6 mm
 $V_s = 50$ m/min
 $f = 0.2$ mm/rev
 $F_t = 250$ N
 $N_b = 1$



Turning :
Insert : DNMG 15 06 12
 $V_c = 150$ m/min
 $f = 0.18$ mm/rev
 $a_p = 0.6$ mm

V. Chomienne, "Étude de l'influence de l'intégrité de surface en tournage de l'acier 15-5PH sur la tenue en fatigue en flexion rotative, Thèse INSA-Lyon, 2014

Consequences of surface mechanical loading

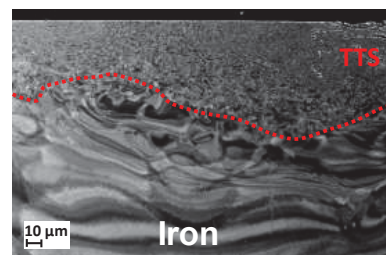
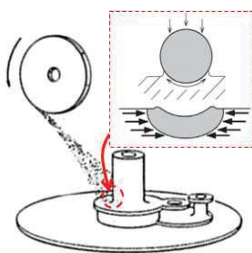
- Creation of gradients of mechanical properties in the near-surface



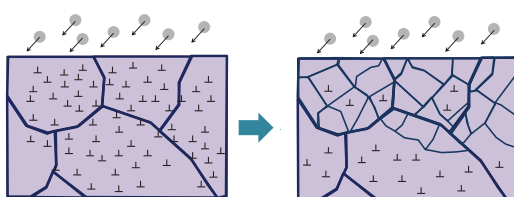
-
- **Compressive residual stress-field** -> improve fatigue resistance
 - **Near-surface microstructure refinement** -> increase hardness and wear resistance.
 - **Enhance diffusion** -> improve subsequent thermochemical process .

SMT-induced grain refinement

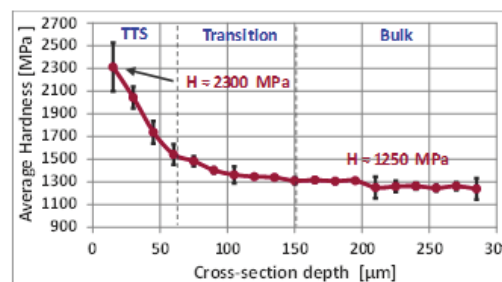
- About near-surface hardening :



Microstructural evolution induced by severe plastic flow

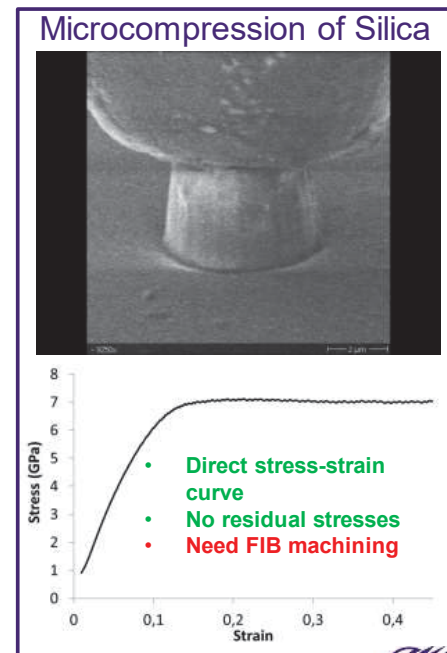
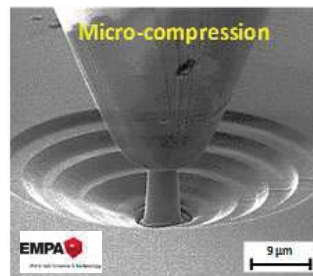
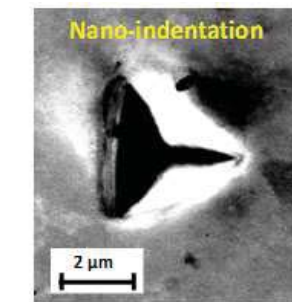
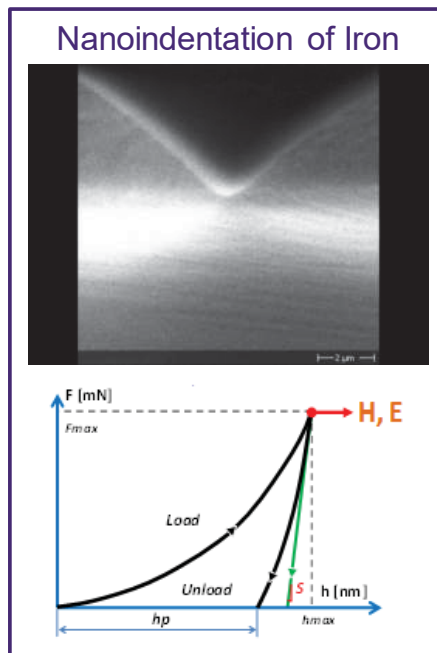


Grain refinement process



Surface mechanical treatments and quantification of induced mechanical properties

How to quantify small scale mechanical properties ?



19

Institut Mines-Télécom

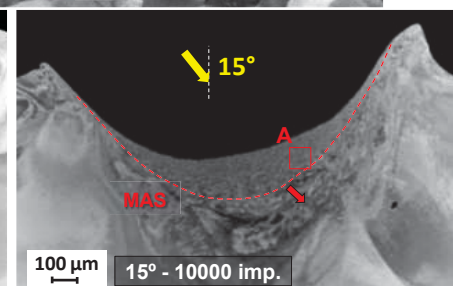
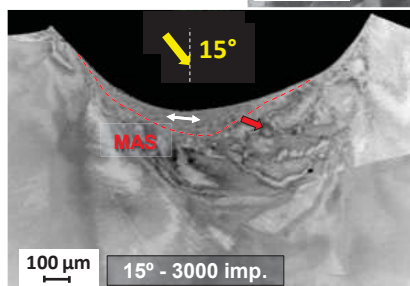
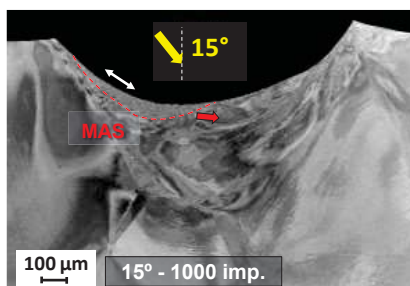
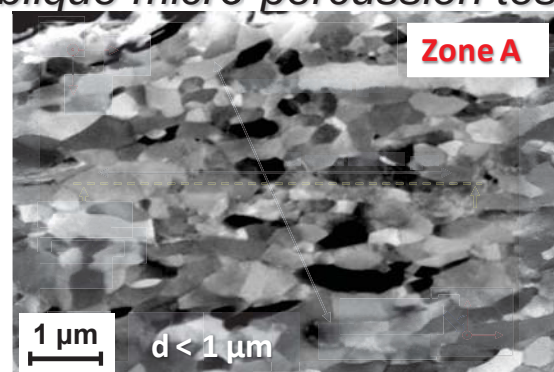
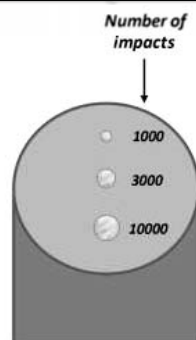
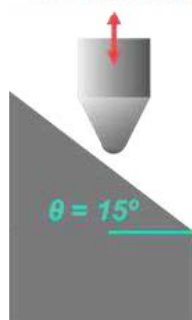
G. Kermouche, Wébinare CEM, Trait. Surf. Inox. , May 26th, 2021



Surface mechanical treatments and quantification of induced mechanical properties

A scholar investigation : the oblique micro-percussion test

$v = 150 \text{ mm/s}$



D-Y Tumbajoy et al, Investigation of graded strengthened hyper-deformed surfaces by impact treatment: micro-percussion testing, **Materials Science and Engineering**, IOP Conference Series, 194, 2017, 012024

20

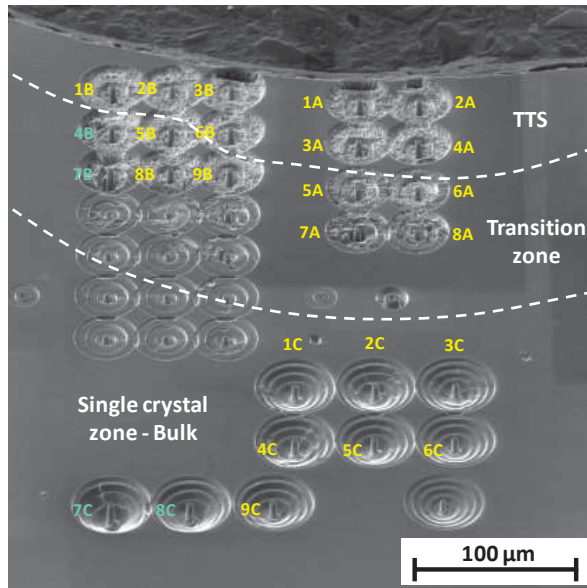
Institut Mines-Télécom

G. Kermouche, Wébinare CEM, Trait. Surf. Inox. , May 26th, 2021

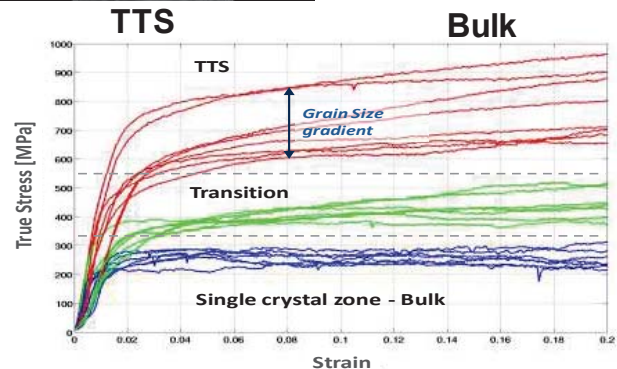
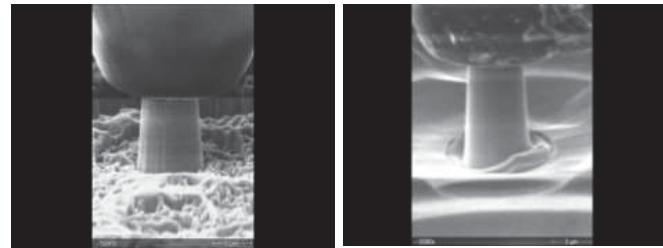


Surface mechanical treatments and quantification of induced mechanical properties

■ Quantification of mechanical property gradients :

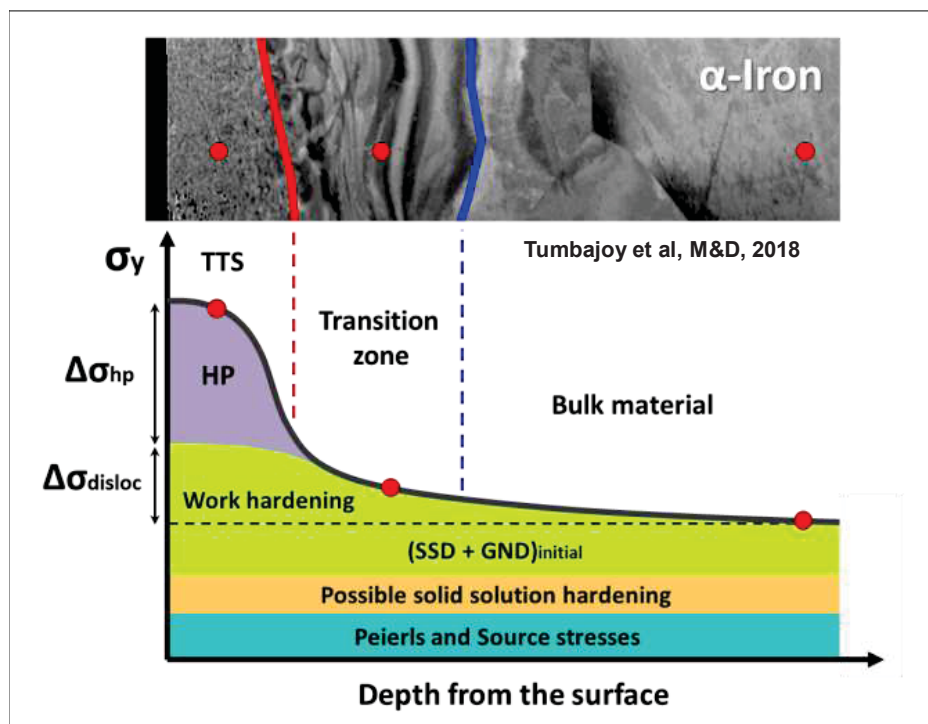
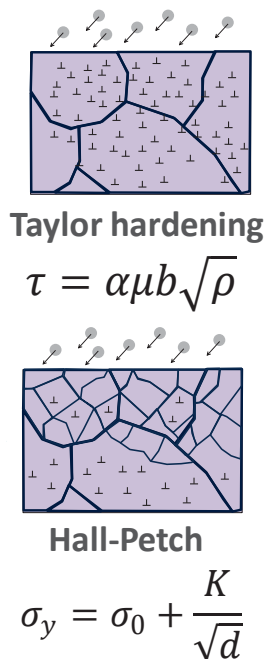


FIBed micropillars



D. Tumbajoy-Spinel et al, Microstructural and micromechanical investigations of surface strengthening mechanisms induced by repeated impacts on pure iron, **Materials & Design**, 2018, pp 56-64

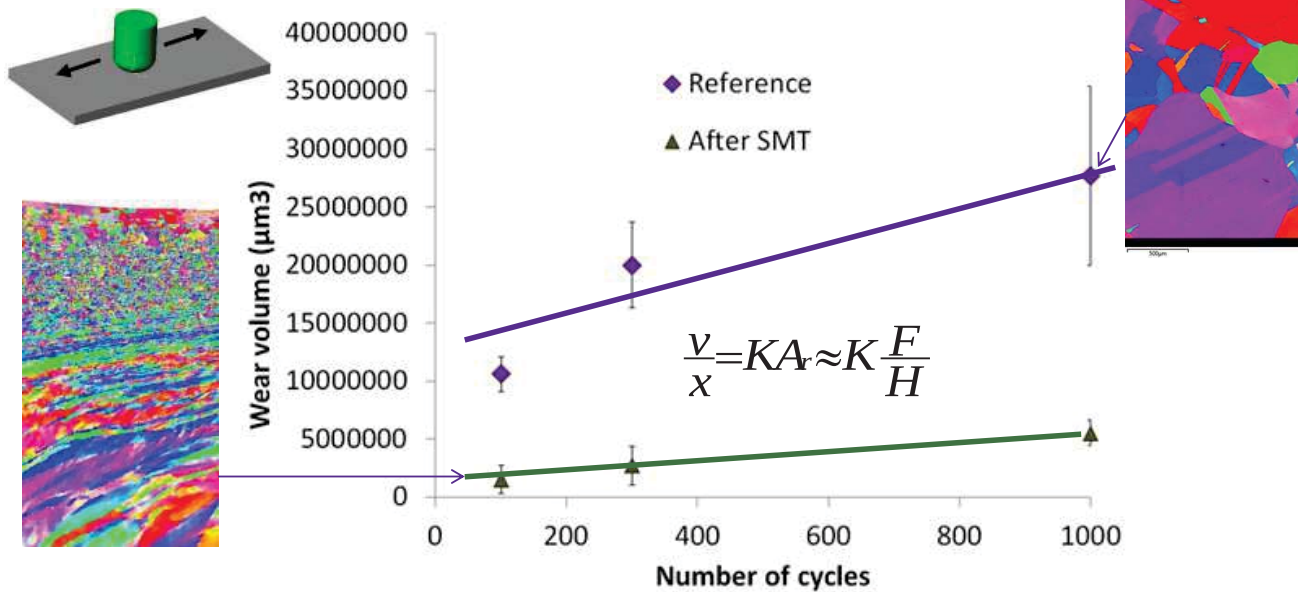
Quantification of near-surface strengthening/softening



D. Tumbajoy-Spinel et al, Microstructural and micromechanical investigations of surface strengthening mechanisms induced by repeated impacts on pure iron, **Materials & Design**, 2018, pp 56-64

Wear resistance of surface with in-depth gradient of mechanical properties

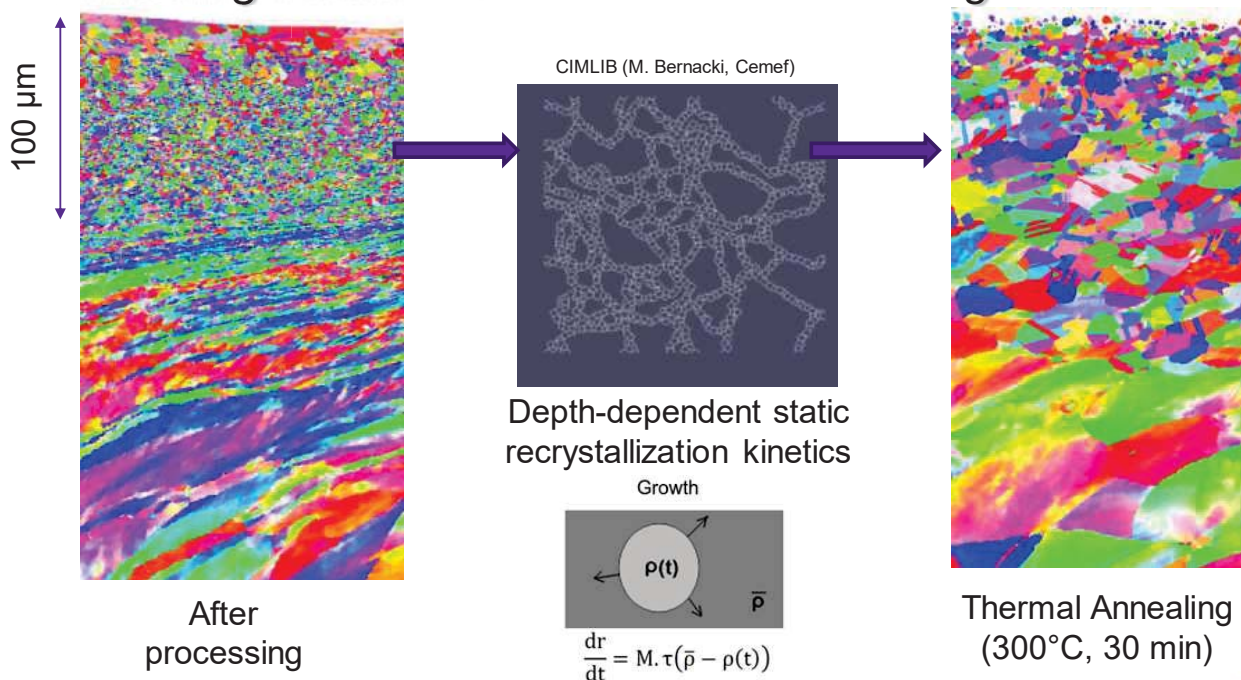
Wear resistance after SMT-induced SPD



G. Kermouche, G. Jacquet, C. Courbon, J. Rech, Y.Y. Zhang, R. Chromik, "Microstructure evolution induced by sliding-based surface thermomechanical treatments – application to pure copper.", *Materials Science Forum*, Volume 879, 2017, pp 915-920

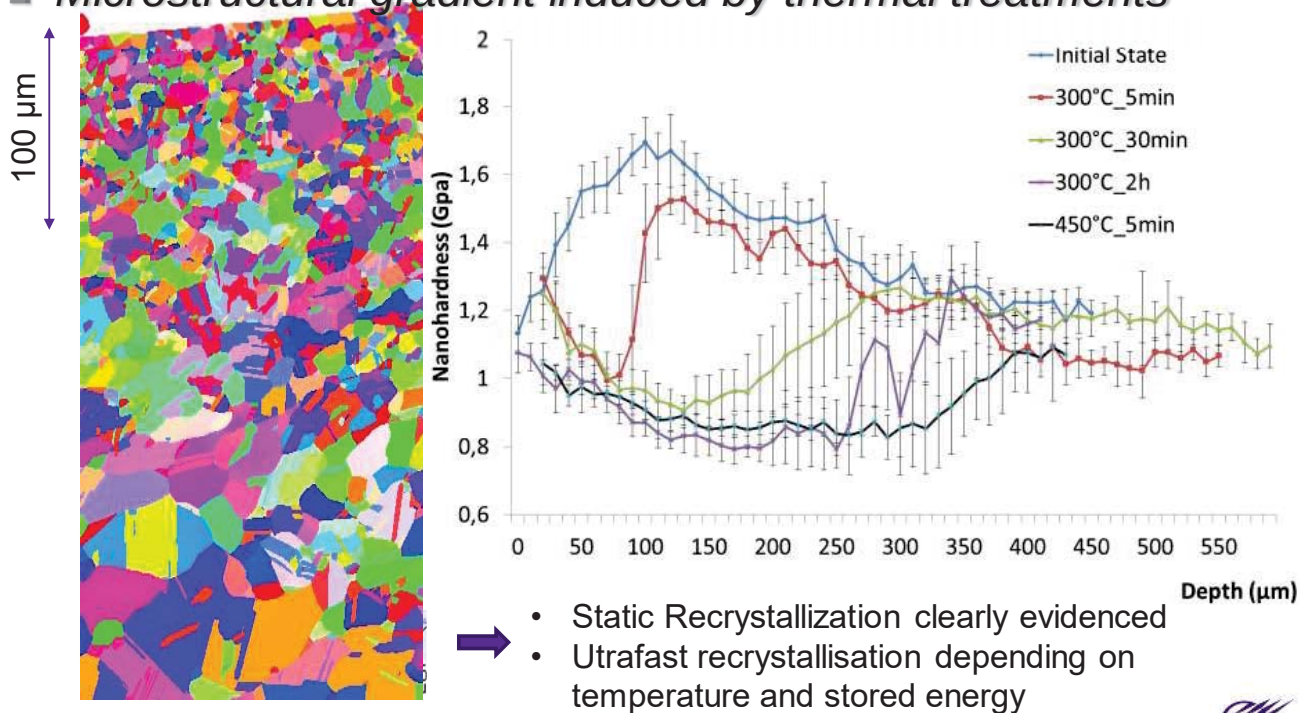
Thermal stability of SMT-induced microstructure

Annealing treatments vs microstructure change



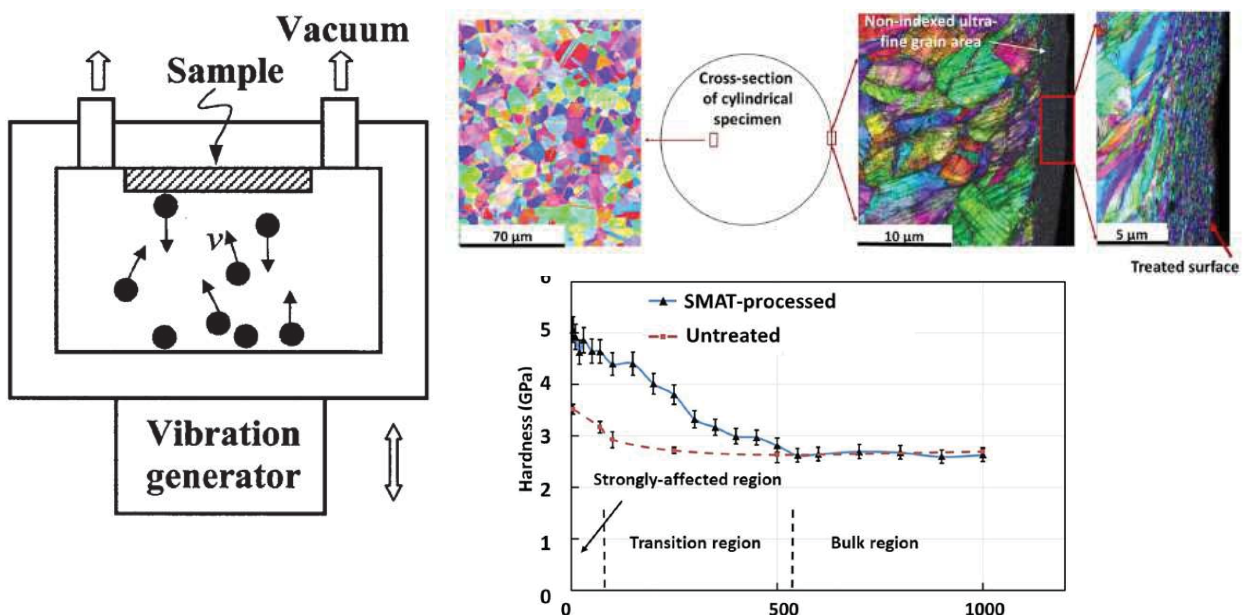
Thermal stability of SMT-induced microstructure

Microstructural gradient induced by thermal treatments



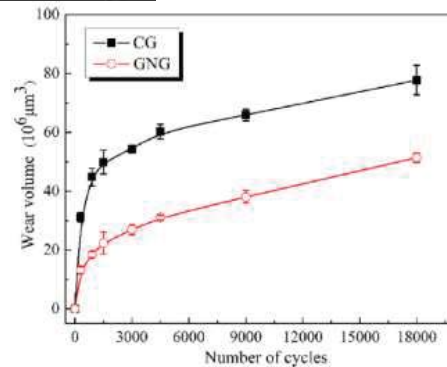
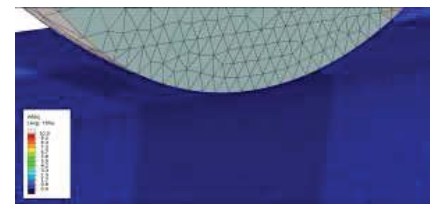
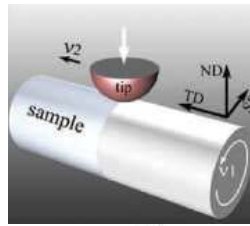
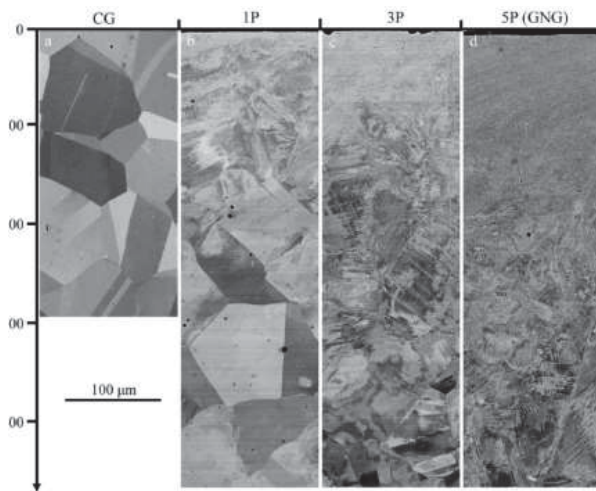
Application to stainless steels

Surface Mechanical Attrition Treatment



Application to stainless steels

Surface Mechanical Rolling/Grinding Treatment



X.C. Liu, et al, "Strain-induced Ultrahard and Ultrastable Nanolaminated Structure in Nickel", **Science** 342, 2013, 1242578

P.F. Wand, Z. Han, "Friction and wear behaviors of a gradient nano-grained AISI 316L stainless steel under dry and oil-lubricated conditions", **J. Mat. Sci. Tech** 34, 2018, 1835 - 1842

27

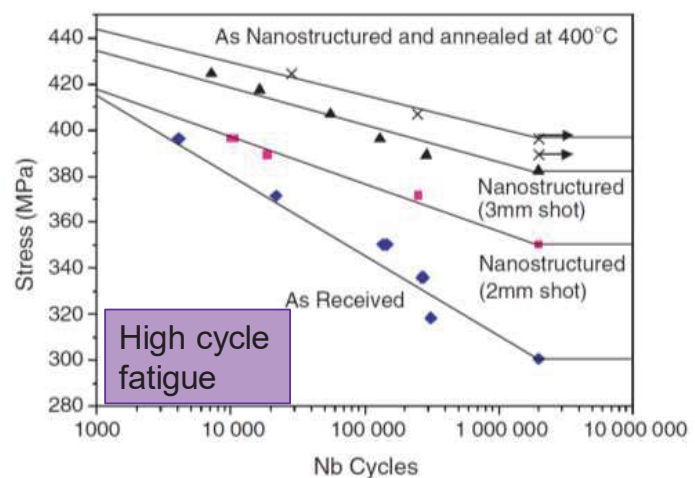
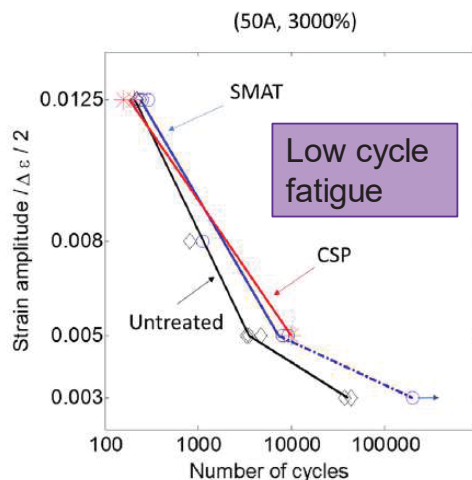
Institut Mines-Télécom

G. Kermouche, Webinaire CEM, Trait. Surf. Inox., May 26th, 2021



About fatigue life ?

Low cycle vs High cycle fatigue – 316L



J. Zhou, D. Retraint, Z. Sun, P. Kanouté, "Comparative study of the effects of surface mechanical attrition treatment and conventional shot peening on low cycle fatigue of a 316L stainless steel", **Surf. Coat. Tech.** 349, 2018, pp 556-566

T. Roland, D. Retraint, K. Lu, J. Lu, "Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment", **Scr. Mat.** 54, 2006, pp 1949-1954

28

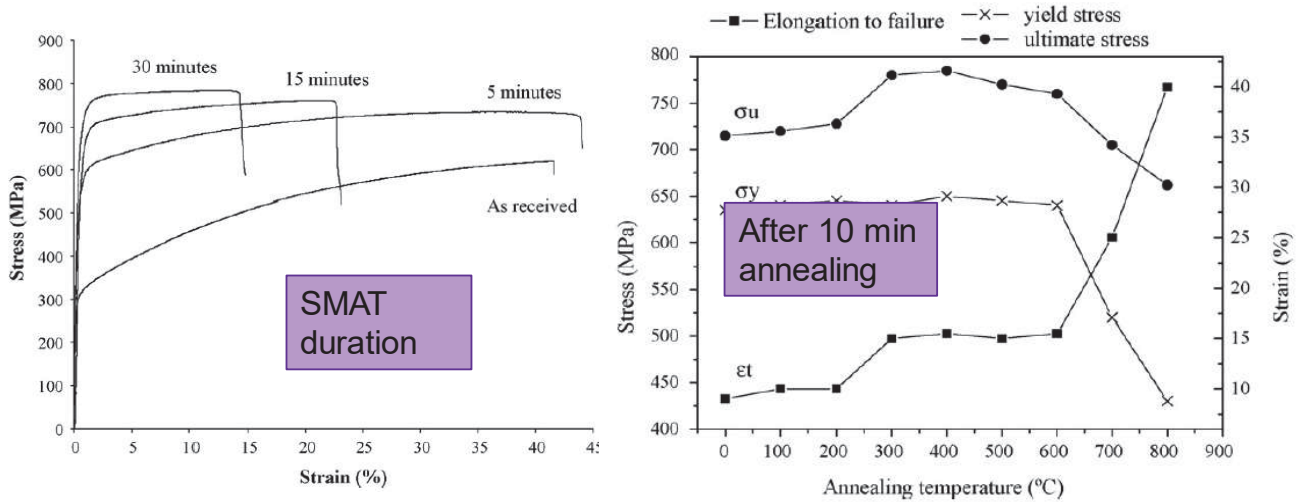
Institut Mines-Télécom

G. Kermouche, Webinaire CEM, Trait. Surf. Inox., May 26th, 2021



About thermal stability ?

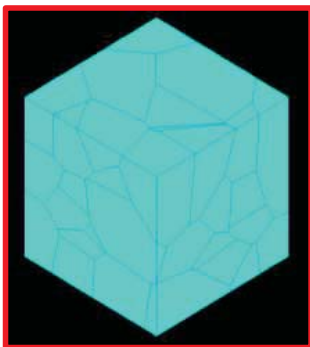
Tensile properties after annealing – 316L



T. Roland, D. Retraint, K. Lu, J. Lu, "Enhanced mechanical behavior of a nanocrystallised stainless steel and its thermal stability", *Mat. Sci. Eng.* 445, 2007, pp 281-288

Consequences of surface mechanical loading

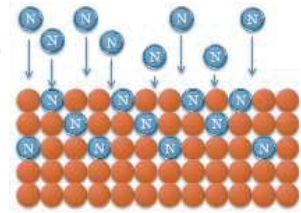
Creation of gradients of mechanical properties in the near-surface



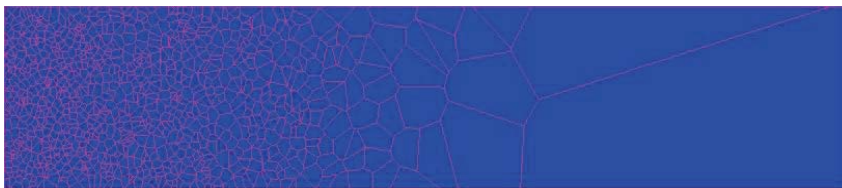
- **Compressive residual stress-field** -> improve fatigue resistance
- **Near-surface microstructure refinement** -> increase hardness and wear resistance.
- **Enhance diffusion** -> improve subsequent thermochemical process.

Enhancement of subsequent thermochemical treatments

- *Grain boundary as a shortcut for diffusion :
Application to nitriding of a pure iron*



Polycrystal



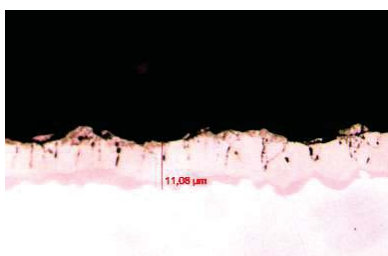
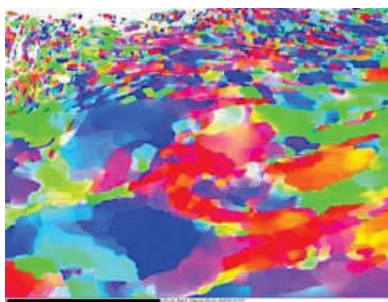
Nanostructure
Dgb x 10000

$$D = D_g + q \frac{\beta \delta}{d + \beta \delta} (D_{gb} - D_g)$$

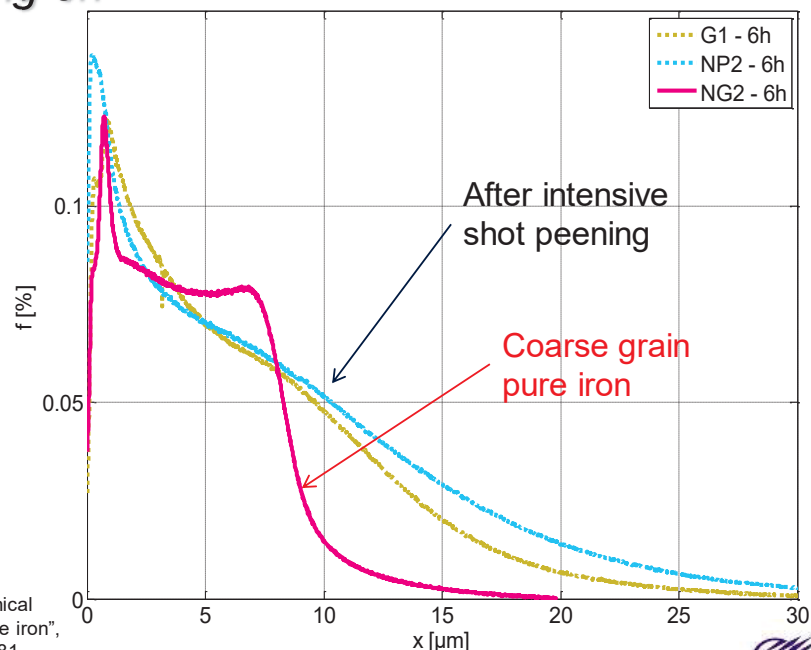
V. Lacaille et al, Finite element analysis of the grain size effect on diffusion in polycrystalline materials, **Computational Materials Science**, 95, 2014, 187-191

Enhancement of subsequent thermochemical treatments

- *Experimental investigation : gas nitriding of a pure Iron at 500°C during 6h*



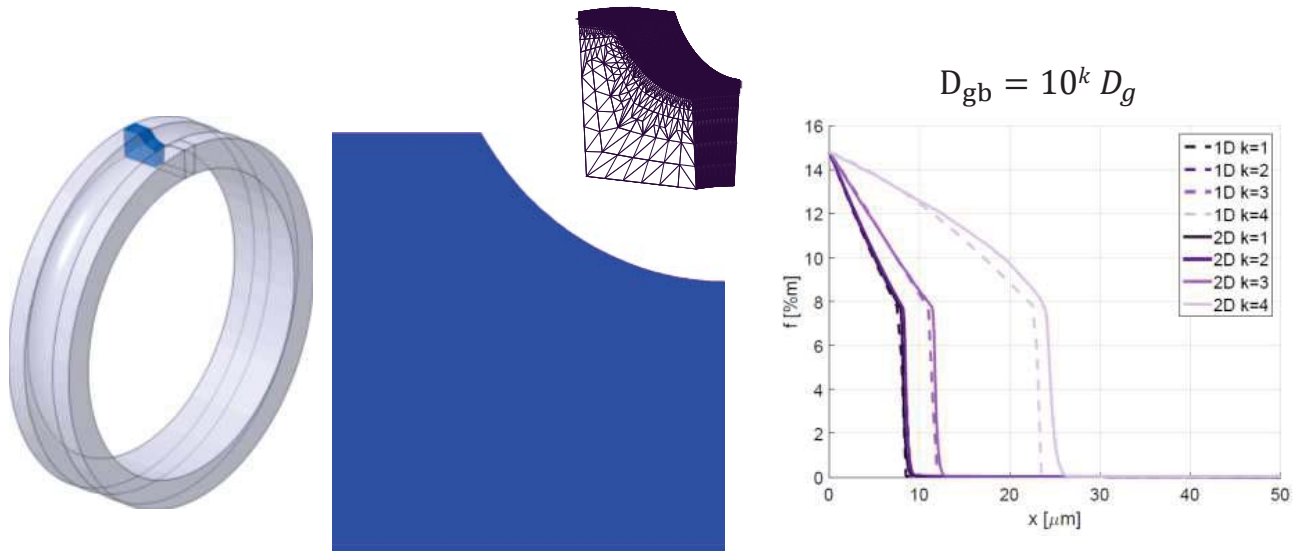
Influence of NG / NP / G



V. Lacaille et al, "Combination of chemical and mechanical pre-treatments to improve efficiency of nitriding on pure iron", **Applied Surface Science**, Volume 414, 2017, pp 73-81

Enhancement of subsequent thermochemical treatments

■ FE modelling (using a 1D microstructure gradient)



V. Lacaille et al, Macroscopic simulation of thermochemical treatments in polycrystalline solids. Application to nitriding of nanostructured iron, to be Submitted to **Computational Materials Science**,

33

Institut Mines-Télécom

G. Kermouche, Webinaire CEM, Trait. Surf. Inox. , May 26th, 2021



Application to stainless steels

■ NanoPeening + Nitriding 304

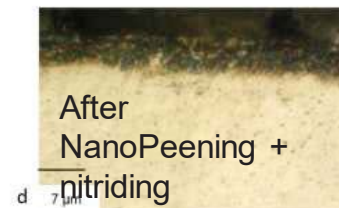
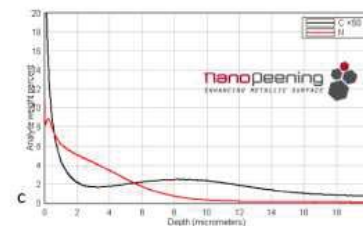
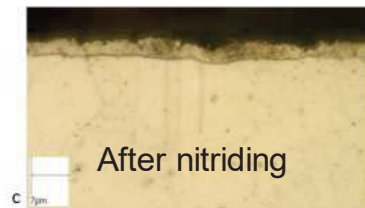
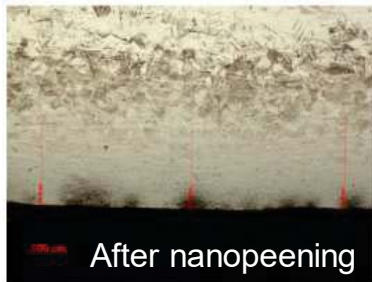
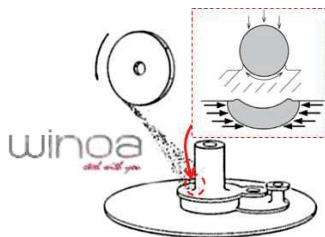


Figure 2. Example of the effect of NanoPeening® on 304L Plasma nitriding during 100h at 300 °C. Concentration profiles of nitrogen and carbon for a) coarse grain material b) nanocrystalline material. Optical microographies of c) coarse grain material d) nanocrystalline material [10].

V. Lacaille et al, "Modeling nitriding enhancement resulting from the NanoPeening treatment of a Pure Iron", **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering** 63 (2014) 012124

34

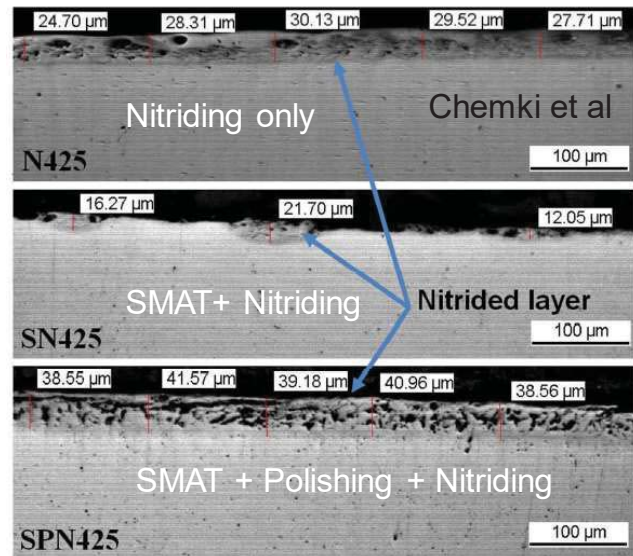
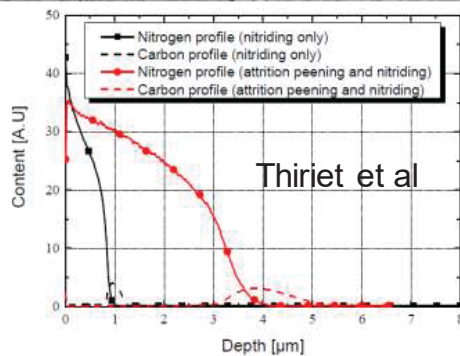
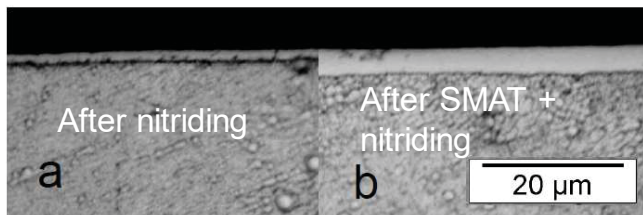
Institut Mines-Télécom

G. Kermouche, Webinaire CEM, Trait. Surf. Inox. , May 26th, 2021



Application to stainless steels

■ SMAT + Plasma Nitriding 316L



T. Thiriet et al, Nitrogen diffusion at low temperature in fcc materials deformed by attrition peening. *Def. and Diff Forum* 323, 2012, pp.471-476

M. Chemkhi, D. Retraint, A. Roos, C. Garnier, L. Waltz, et al.. The effect of surface mechanical attrition treatment on low temperature plasma nitriding of an austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 221, 2013, pp.191-195

Conclusions

Surface mechanical treatments and residual stresses

- Efficient to induce compressive residual stresses over a large depth, which depends on the contact size
- Increase high-cycle fatigue life
- Delay stress-corrosion cracking

Surface mechanical treatments and surface hardening

- Significant decrease of the grain size in the near surface by severe plastic deformation,
- Near-surface strengthening mechanisms based on Hall-Petch and strain hardening effects
- Increase surface hardness up to 2x
- Increase surface durability (wear/erosion resistance, fatigue)

Enhancement of thermochemical treatments

- Near-surface grain refinement improves nitriding efficiency
- Can be predicted with some accuracy through 1D Diffusion-precipitation models that account of grain size gradient.



Thank you for your attention



Special thanks to :

G. Jacquet, D. Tumbajoy, S. Sao-Joao (EMSE)
C. Maurice, A. Villani, H. Klocker (EMSE)
C. Morel (Winoa)
G. Guillonnet, J.L. Loubet, P. Baral (EC-Lyon)
J. Michler (EMPA-Thun)
C. Langlade (UTBM)
M. Levesque (EPM)
Y.Y. Zhang, R. Chromik (McGill University)
E. Barthel (SGR, ESPCI)
E. Feulvarch, J.M. Bergheau (ENISE)
C. Courbon, J. Rech (ENISE)
S. Descartes (INSA-Lyon)

And to PhD students:

S. Breumier (2017 - 2021) : Methodology for shot-peening induced intragranular residual stress prediction.

D. Tumbajoy (2013 - 2016): Characterization of the mechanical properties of Tribologically Transformed Structures by nanoindentation and micropillar compression experiments.

V. Lacaille (2012 - 2015) : Modelling the enhancement of surface thermochemical treatments by Tribologically Transformed Structures

F. Grange (2011 - 2014): Investigation and optimization of tribofinishing treatments for aeronautic titanium alloys

INSPIRING INNOVATION  INNOVANTE PAR TRADITION

TRAITEMENTS DE CONVERSION SUR ACIERS INOXYDABLES

Robert LEVEQUE
Cercle d'Etudes des Métaux
Ecole Nationale Supérieure des Mines
158, Cours Fauriel
42023, SAINT ETIENNE Cédex

CRITERES FONCTIONNELS D'UNE SURFACE

Physico-chimiques

Réactivité chimique: Vitesse de diffusion dans les couches superficielles, solubilité mutuelle des matériaux antagonistes, cinétique d'oxydation, réaction avec des films de polymères

Réactivité physique: conductibilité thermique, pouvoir réflecteur

Mécaniques

Topologie: critères de définition de la rugosité Ra, rugosité moyenne Rt rugosité totale, Rz moyenne sur 5 ondulations, taux de portance

Rigidité: module d'Young, dureté, résistance à la fissuration

Etat des contraintes résiduelles

Métallurgiques

Structure: état cristallographique, texture, taille de grains pourcentage de phases dures, taux d'austénite résiduelle

Environnement: atmosphère, température, contraintes appliquées

BUT DES TRAITEMENTS DE CONVERSION

Interface métal-polymère : stabilité (adhérence, passivité) dépendante de la nature des liaisons formées dans la zone interfaciale.

→ Nécessité de favoriser des réactions initiant des liaisons de type chimique

→ Influence sur ces réactions des paramètres suivants :

- nature du polymère ou de la céramique et de sa surface
- état physico-chimique et structure de la surface métallique

Exemples : rugosité, présence d'oxydes ou d'hydroxydes plus réactifs (caractère ionique)

Rôle des traitements de conversion sur les substrats métalliques :

- modification de la surface du substrat métallique
- modification de la réactivité vis à vis des polymères ou des céramiques
- action sur la physico-chimie de la surface métallique.

TRAITEMENTS DE CONVERSION DES ACIERS INOXYDABLES

Ces traitements ont essentiellement pour but de réaliser des assemblages par collage avec une bonne pérennité des joints collés en favorisant des **liaisons métal polymère de type chimique**

Modification de la réactivité de la surface métallique vis à vis des polymères par :

- augmentation de la surface de contact (rugosité)
- formation d'oxydes ou d'hydroxydes plus réactifs

Très grosse influence de la **préparation de surface** métallique (**dégraissage, décapage**) sur la durabilité de l'interface métal polymère

Principaux traitements de conversion des aciers inoxydables :

- **oxydation anodique** par voie liquide
- **électrogreffage de polymères** par voie liquide
- **fonctionnalisation plasma** par voie sèche

ANODISATION DES ACIERS INOXYDABLES

L'épaisseur de la couche passive des aciers inoxydables peut être augmentée par anodisation en **milieu nitrique** 50% en volume à la température ambiante ou en milieu sulfochromique (400g/l de $K_2Cr_2O_7$) à 70°C.

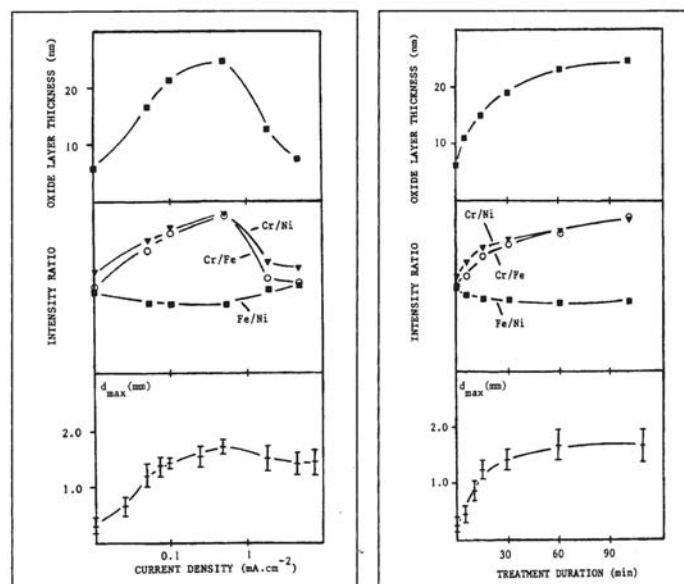
Dans les deux cas, les densités de courant sont voisines de 0,5A/cm² et la durée de traitement est comprise entre 30 min et 1h.

Les épaisseurs de couche anodisées sont de l'ordre de 20 nm en milieu nitrique et de 70 nm en milieu sulfochromique.

Ces oxydes sont caractérisés par une augmentation sensible de la concentration en chrome et par une attaque des joints de grains, ce qui entraîne une physico-chimie très favorable pour l'aptitude au collage de l'acier et l'adhésion des résines époxy.

L'oxydation anodique en milieu sulfochromique est fortement impactée par les directives environnementales. Dans l'état actuel des avancées en matière de traitements de substitution, il est difficile de trouver une solution pérenne au niveau industriel. Des dérognations ont été obtenues dans l'industrie aéronautique et l'armement

ANODISATION DES ACIERS INOXYDABLES



Acier AISI 304L anodisé en milieu nitrique : influence de la densité de courant ($t = 60$ min) et du temps de traitement ($j = 0,5$ mA/cm²) sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, son enrichissement en chrome et l'adhérence d'une résine mesurée par essai de flexion 3 points

Influence directe de la **concentration en chrome** dans les oxydes et hydroxydes superficiels sur la **résistance mécanique** des joints collés (importance des oxydes et hydroxydes de chrome).

Source ; Université Claude Bernard LYON 1

ELECTROGREFFAGE DE POLYMERES SUR METAL

Il s'agit d'un procédé basé sur l'électrolyse en milieu liquide organique qui permet de provoquer l'initiation et la croissance d'une réaction de polymérisation sur la surface du substrat métallique.

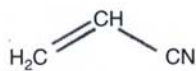
Le résultat obtenu est l'obtention d'une couche organique polymère fixée de façon covalente à la surface qui lui a donné naissance.

Il s'agit donc bien d'un traitement de conversion par voie électrochimique.

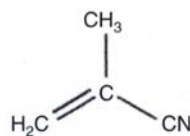
L'obtention de films polymères sur une surface conductrice est réalisée par électro-initiation de la réaction de polymérisation à partir de la surface, suivie par une croissance des chaînes, monomère par monomère, de manière purement chimique

La couche organique électrogreffée, qui se situe dans la gamme des faibles épaisseurs ($<1\mu\text{m}$) permet une fonctionnalisation à façon de la surface pour la rendre adhérente, biocompatible, conductrice ou isolante. Les applications sur acier inoxydable se trouvent essentiellement dans le domaine biomédical.

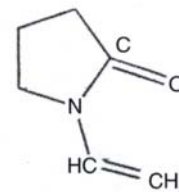
STRUCTURES DE POLYMERES ELECTROPOLYMERISABLES



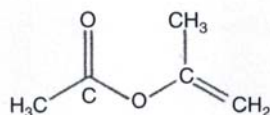
Acrylonitrile (AN)



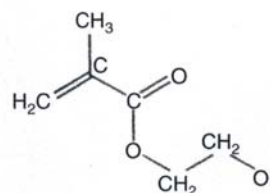
Méthacrylonitrile (MAN)



N – vinylpyrrolidone (NVP)



Méthacrylate de méthyl (MMA)



Hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)

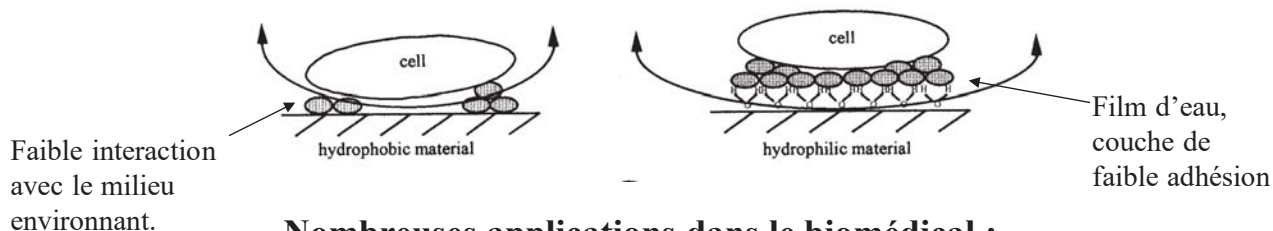
Electro-initiation de la réaction de polymérisation à partir de la surface, suivie par une croissance des chaînes, de manière purement chimique

D'après J. CHARLIER, Thèse université Pierre et Marie Curie, octobre 2003

ELECTROGREFFAGE DE POLYMERES SUR ACIERS INOXYDABLES

Réalisation de **films de polymères** par voie électrolytique dans une cellule potentiostatique avec **précurseurs** acrylonitrile (AN), méthacrylonitrile (MAN), méthylméthacrylate (MMA), N-vinyl pyrrolidone (NVP)

Films hydrophile (composante polaire forte), hydrophobe (composante polaire faible),
« **velcro** » moléculaire



Nombreuses applications dans le biomédical :

- implants dentaires (barrières)
- prothèses orthopédiques (greffage de molécules spécifiques)

Démarrage société **Alchimer** à Saclay en partenariat avec CEA/DSM, CEA/LETI, Universités de Paris, Liège et Giessen,

Industrialisation du procédé fin 2003

Source d'information : publication de Christophe BUREAU en 2002 : *Le greffage de polymères sur métal, journée d'information sur les implants, 13 juin 2002.*

TRAITEMENTS DE CONVERSION ASSISTES PAR PLASMA

Les propriétés des **plasmas froids** découlent de l'activation du gaz où s'établit la décharge électrique par des électrons, avec la formation d'espèces fortement réactives : neutres excités, radicaux, ions.

Ces espèces très actives chimiquement peuvent être utilisées pour modifier la structure métallique sur des épaisseurs de quelques nm. Il s'agit par exemple de la rupture de liaisons chimiques ou du greffage de nouveaux radicaux, de l'adsorption de neutres excités, de réactions chimiques superficielles, sans oublier l'effet du bombardement ionique qui peut faciliter la diffusion de certaines espèces déposées en extrême surface.

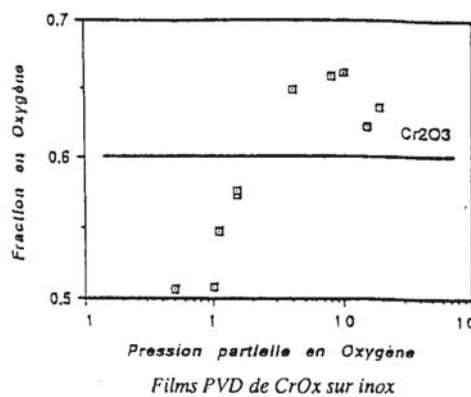
Il en résulte la modification de certaines propriétés physico-chimiques en vue d'apporter de nouvelles fonctions : adhésion d'un partenaire polymère ou céramique, amélioration des propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion.

La greffe de nouvelles fonctions s'apparente au dépôt d'un primaire d'adhérence et se fait en deux étapes : la rupture d'une liaison chimique du matériau et la neutralisation du radical créé par une espèce chimiquement active du plasma.

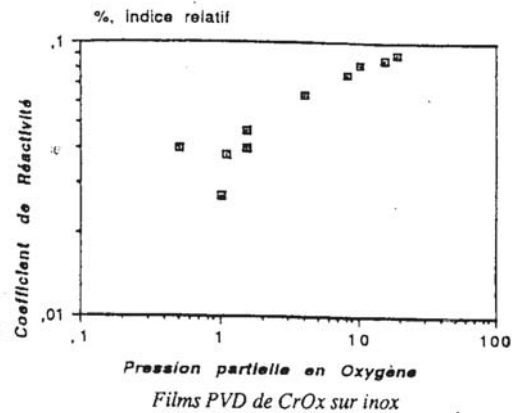
CONVERSION PAR ASSISTANCE PLASMA

Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) ou chimiques assistés par plasma (PACVD)
→ Réalisation de films ultraminces à partir d'un mélange argon-monomère dit
de **polymérisation plasma**

Oxydes : CrO_x sur acier inoxydable (technique PVD dans atmosphère $\text{Ar}+\text{O}_2$)



Influence de la pression partielle d'oxygène
sur la composition de CrO_x



Influence de la pression partielle
d'oxygène sur la réactivité de la surface

SiO_x réalisé par PACVD à partir de sources organosiliciées (siloxanes, non toxiques facilement transportables en phase vapeur, liaisons Si-O-Si très énergétiques et non dissociées par plasma). Vitesse de dépôt : 10 à 60 nm/sec.

Source : Université Claude Bernard LYON 1

POLYMERISATION PLASMA

Procédé de **conversion de surface alternatif**

Capacité de développer des films minces à ultra-minces à partir d'une phase gazeuse polymérisable (dépôts de carbone amorphe hydrogéné a:C-H par technique PACVD utilisés comme barrière anti-corrosion et primaire d'adhésion)

Utilisation de précurseurs organosilanés pour réaliser par les mêmes techniques des films de composition $\text{SiO}_x\text{C}_z\text{H}_y$ à partir de tétraéthoxysilane (TEOS) et de tétraéthylsilane (TES)

Amélioration substantielle de la tenue de joints résine époxy / films polymérisés plasma / acier inoxydable

Travaux réalisés à l'Université Claude Bernard LYON 1

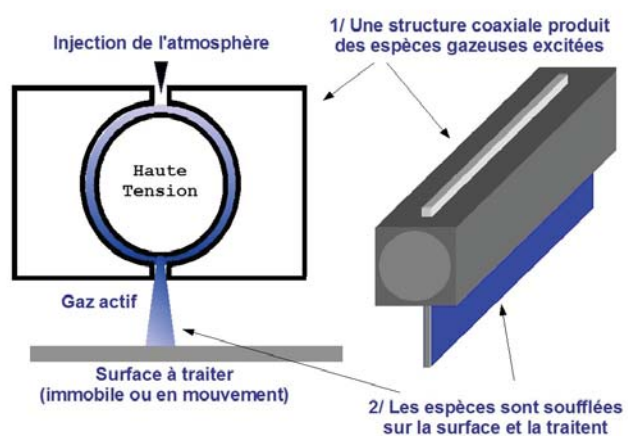
CONVERSION PAR PLASMA EN CONTINU SUR PRODUITS PLATS EN ACIER

Obtention de films d'oxydes SiO_x ou AlO_x par différents types de plasmas par traitement au défilé de quelques dizaines de m/min avec différentes sources gazeuses
Les films d'oxydes remplissent la fonction de primaire d'adhérence

Type de dépôt	Source gazeuse	Plasma	Vitesse de dépôt	Observations
SiO_x AlO_x	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ $\text{CO}_2 + \text{organométallique}$	Micro-ondes RF 13,56 MHz	20/50nm/sec 20/50nm/sec	150 m/min 150 m/min.
SiO_x	HDMS (1) + O_2	BF	30/50nm/sec	100 m/min
SiO_x	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{HDMS (1)}$	Micro-ondes	10/20nm/sec	60 m/min
SiO_x	HDMS (1) + O_2	Micro-ondes	10/60nm/sec	Equipped pilote
(1) : HDMS = hexaméthylidisiloxane				

Source : Patrick CHOQUET, Document interne ArcelorMittal, juin 2001

POLYMERISATION PAR PLASMA ATMOSPHERIQUE



Plasmas générés entre deux électrodes cylindriques coaxiales par un générateur HF (100 kHz) sous une tension de 5kV.
Seuls, les radicaux libres et les espèces excitées à longue durée de vie alimentent la post décharge pour assurer l'activation de la surface.

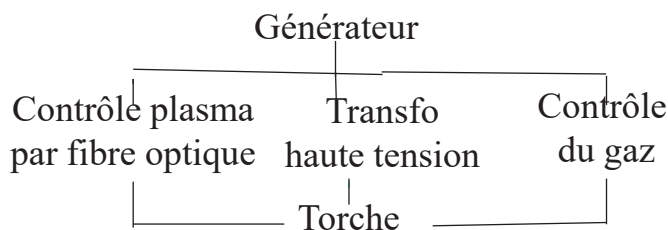
D'après T. ZINDZINGRE et al. Traitement de surface par plasma atmosphérique, vers de Nouveaux horizons. Surmat 02 Saint Etienne, 20/21/11/2002. Bulletin CEM Tome XVII, N°6 Novembre 2002. Document ACXYS Technologies

La sélection de mélanges gazeux spécifiques permet un greffage optimal de fonctions pour favoriser l'adhésion

Source ; J. DUTRONCY : Plasma à pression atmosphérique, le plasma 2-0 Revue Traitements et Matériaux, N°413, décembre 2011.

TRAITEMENT PAR JET DE PLASMA FROID A PRESSION ATMOSPHERIQUE

Principe général d'une installation Plasma Treat



Effets du plasma atmosphérique

cinétique : bombardement à très grande vitesse

chimique : réaction avec les molécules de gaz
activé dans le flux du plasma

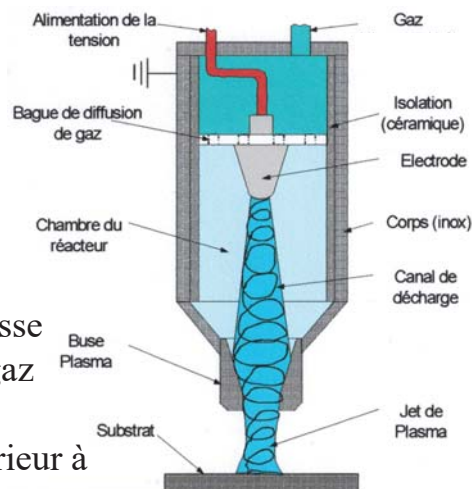
thermique : changement d'état gaz plasma inférieur à
150°C en statique

accroissement de sites d'accrochage (microperforation)

Source d'information : S. GRUBER (Plasma Treat S.A.S.) Dégraissage et activation
de métaux par Openair, jet de plasma froid à pression atmosphérique.

Traitements plasma et industrie automobile 6 décembre 2007, Bulletin CEM

Tome XVII, N°19, Mars 2008



QUELQUES REFERENCES SUR LES TRAITEMENTS DE CONVERSION SUR ACIERS INOXYDABLES

- Anodisation des aciers inoxydables : Université Claude Bernard LYON 1, 69622, Villeurbanne cedex, Monsieur Didier LEONARD,
- Traitements de substitution à l'anodisation en milieu sulfochromique : IRT-M2P, 4 rue Augustin Fresnel, 57070, METZ, Monsieur Pascal LAMESLE, COVENTYA SAS, 7 rue du commandant d'Estienne d'Orves, 92396, Villeneuve la Garenne Cedex, Monsieur Frédéric RAULIN
- Electrogreffage de polymères ; Société ALCHIMER, 15, rue du Buisson aux Fraises, 91300, MASSY, Monsieur Christophe BUREAU
- Conversion par plasma en continu sur produits plats : Luxembourg Institute of Science and Technology 5 Avenue des Hauts Fourneaux, 4362, Esch sur Alzette, Luxembourg, Monsieur Patrick CHOQUET
- Fonctionnalisation par plasma atmosphérique : Acxys Technologies, 50, rue des vingt toises, 38950, Saint Martin le Vinoux. Messieurs Thierry SINDSINGRE et Jérôme DUTRONCY
- Fonctionnalisation des surfaces par plasma froid à pression atmosphérique : Plasma Treat, 1, rue Terre Neuve, 91940, Les Ulis, Monsieur Stefan GRUBER.

Traitements thermochimiques de durcissement superficiel réalisés sur aciers inoxydables

Webinaires
sur les traitements de Surface des Aciers Inoxydables
Auvergne Rhône-Alpes Entreprises, Cercle d'Etudes des Métaux
Ecole des Mines de Saint-Etienne – 26 mai 2021

Patrick JACQUOT
Contact: patrick.jacquot@bodycote.com



Document Bodycote - Reproduction interdite sans l'accord de l'auteur - Copyright Bodycote.

Plan



- **définition et généralités sur les traitements thermochimiques**
- **rappels - principes de base de la cémentation des aciers**
- **rappels - principes de base de la nitruration des aciers**
- **les traitements thermochimiques sur inox**

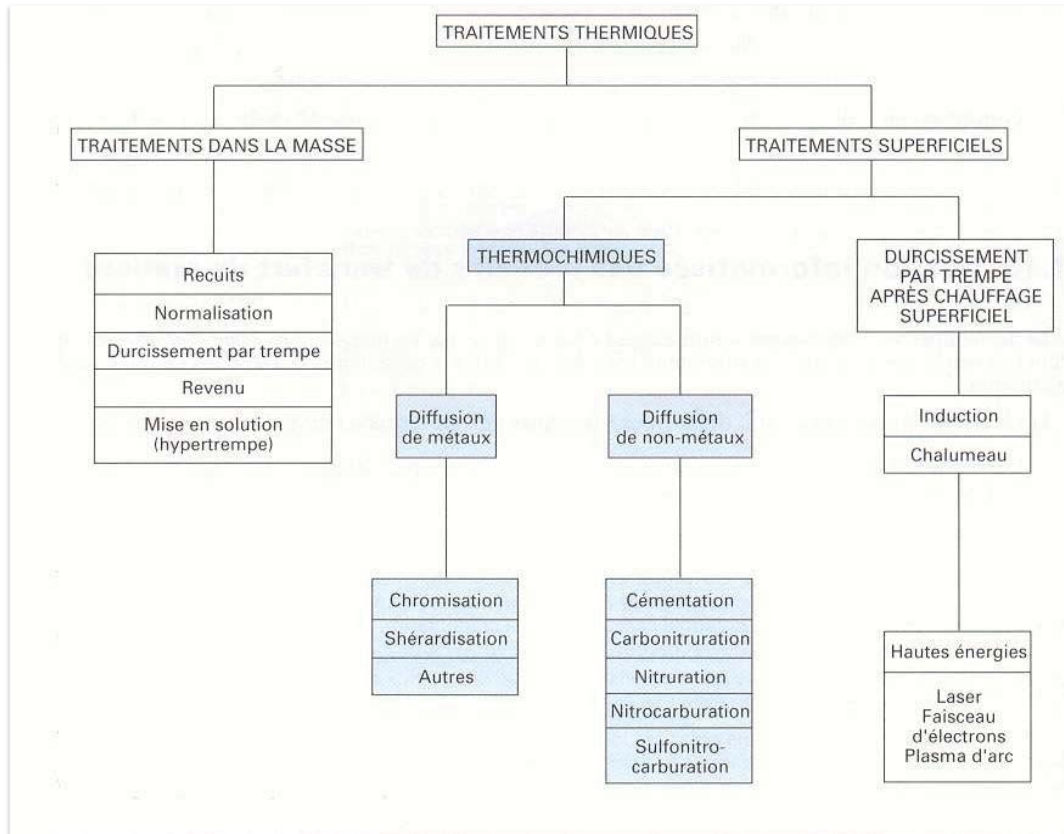
Définition:

Ce sont des Traitements Thermiques effectués dans un **milieu** convenablement choisi pour obtenir une modification de la composition chimique de la surface du métal de base, par échange avec ce milieu en vue d'améliorer ces propriétés superficielles

3

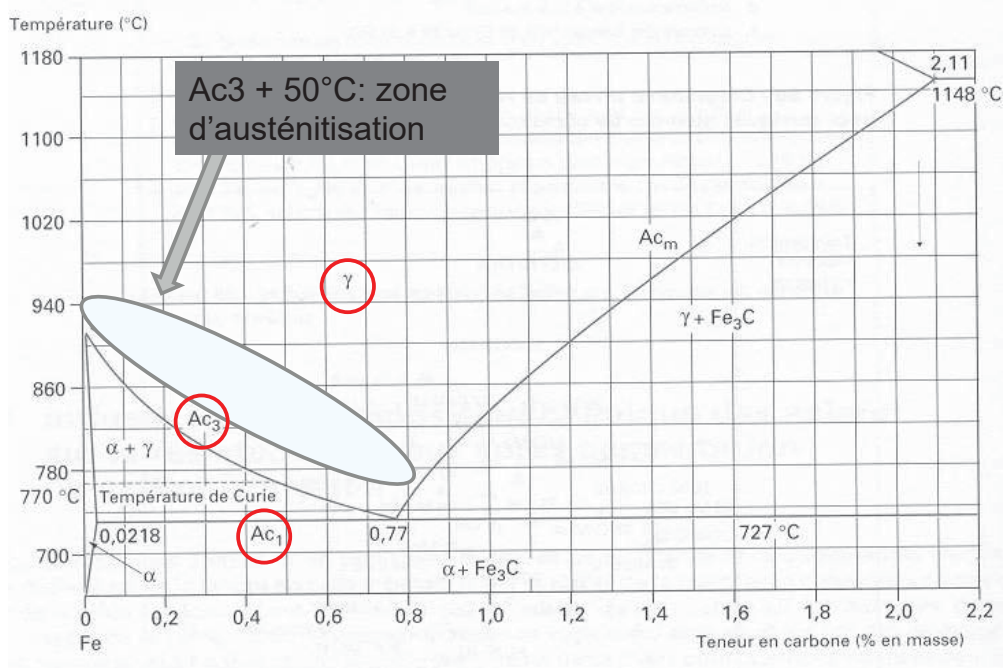
Eléments	Désignation du traitement	Propriétés visées
C	Cémentation	Résistances au frottement, au roulement, à la fatigue, à l'usure
N	Nitruration	Résistances au frottement, à la fatigue, à l'usure
C,N N,C N,C,S O	Carbonitruration, Nitrocarburation Sulfonitrocarburation Oxydation	Résistances au frottement, au roulement modéré, à la fatigue, à l'usure A la Corrosion
B	Boruration	Résistance à l'usure
Al	Aluminisation ou Calorisation	Résistance à l'oxydation
Si	Siliciuration	Résistance aux acides
Cr	Chromisation	Résistances à l'abrasion et à l'oxydation
Cr,Al	Chromaluminisation	Résistance à l'oxydation à haute température
Zn	Sherardisation	Résistance à la corrosion

4

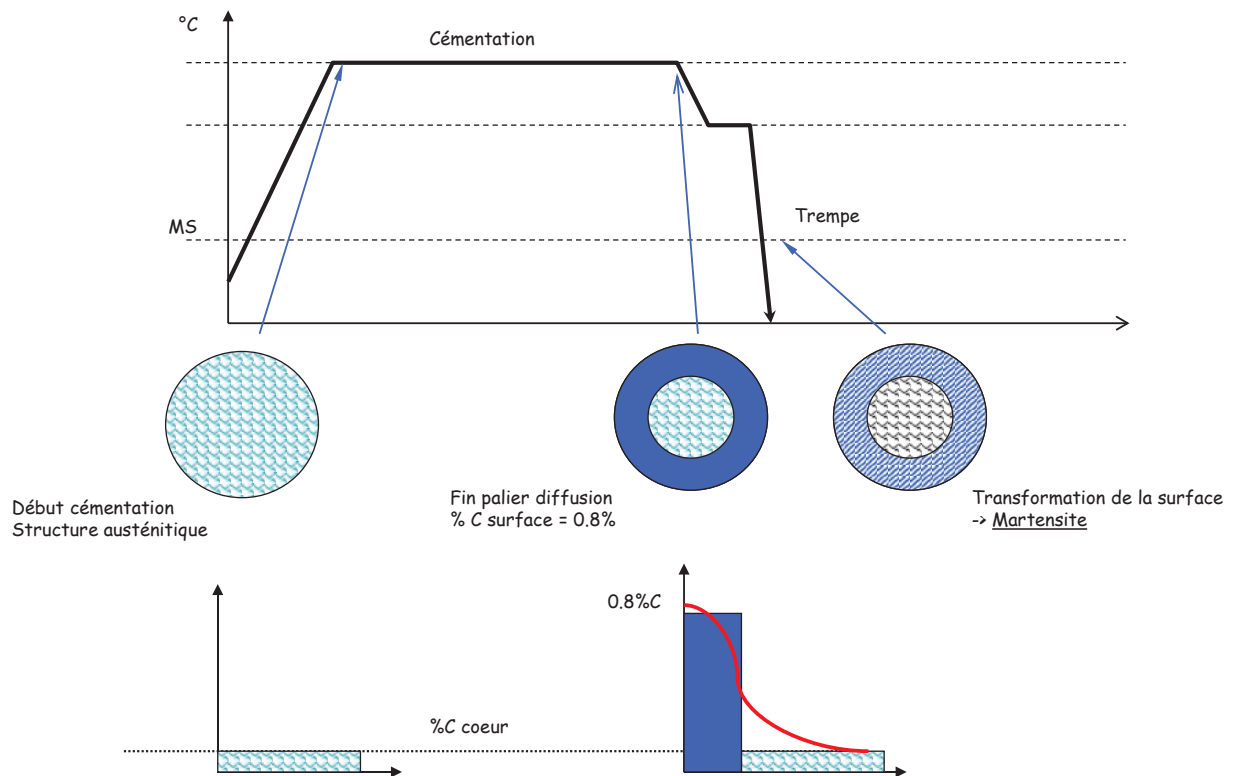


5

Diagramme Fer – Carbone : utilisation pour définir la zone d'austénitisation pour cémentation et trempe des aciers



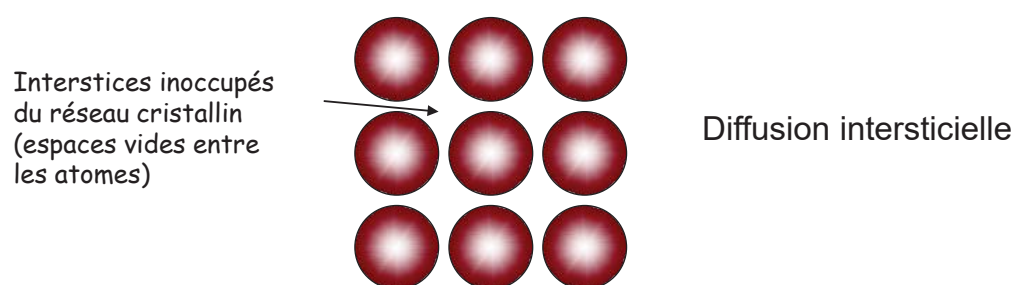
Le cycle thermique de cémentation



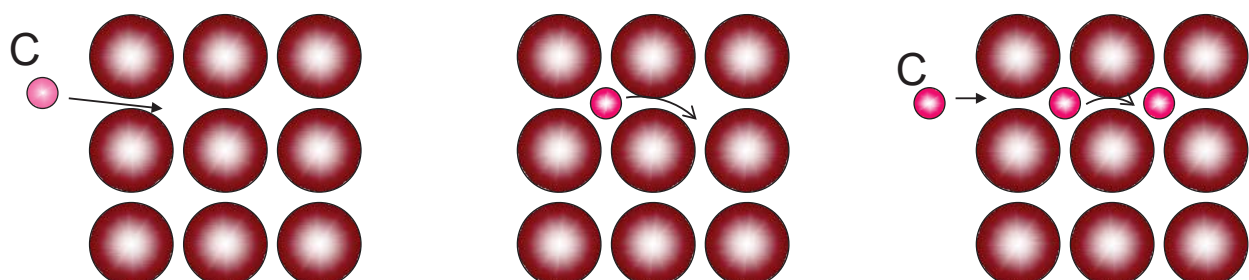
La cémentation: Mécanisme de diffusion



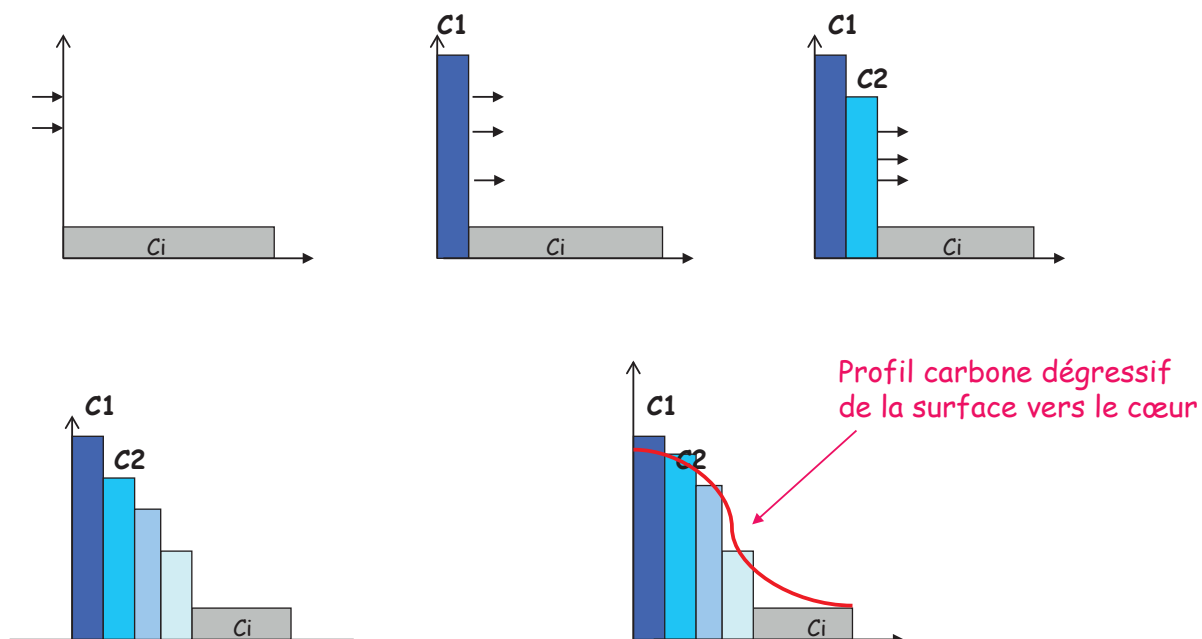
L'atome étranger s'insère dans les « sites » du réseau cristallin



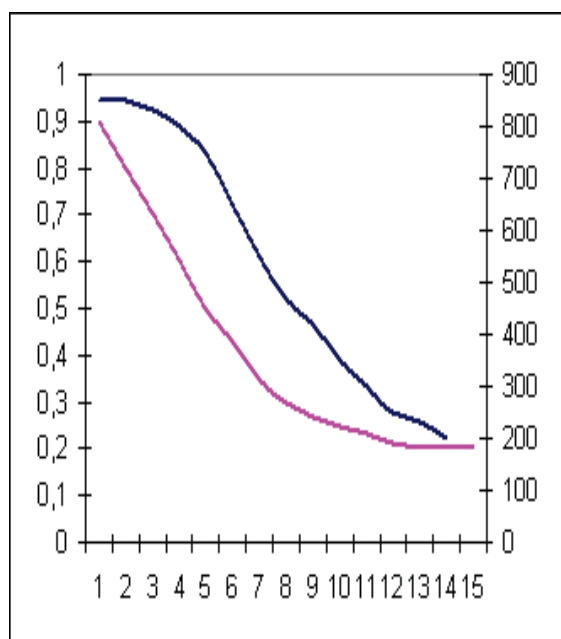
Migration des atomes de carbone dans les interstices
et diffusion de proche en proche en fct. du PtC, de la température et du temps



Le milieu gazeux: la cémentation Mécanisme de diffusion régié par la loi de Fick



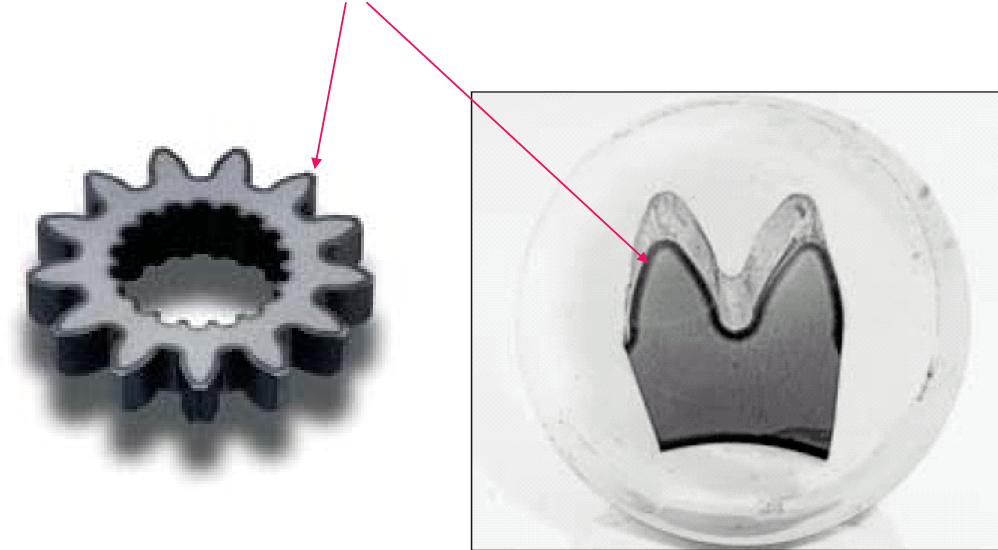
Cémentation: évolution de la dureté en fct %C



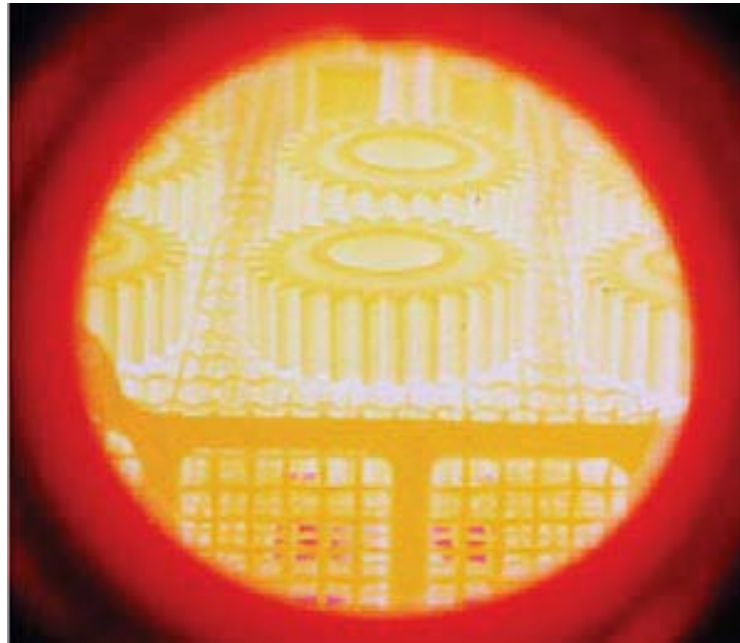
Profondeur	Teneur C	Dureté HV
0,1	0,9	850
0,2	0,8	850
0,3	0,7	830
0,4	0,6	800
0,5	0,5	750
0,6	0,43	650
0,7	0,35	550
0,8	0,3	470
0,9	0,27	420
1	0,25	350
1,1	0,23	300
1,2	0,21	250
1,3	0,2	230
1,4	0,2	230
1,5	0,2	

Macrographie: après : coupe, polissage, attaque acide (Nital)

Fait apparaître la zone superficielle enrichie en carbone



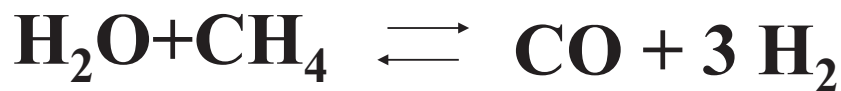
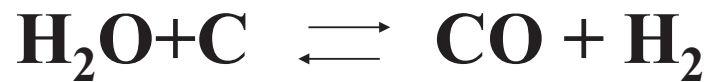
surface traitée, en sommet de dent, composée :
d'une couche cémentée homogène



Cémentation basse pression + trempe huile sous vide d'engrenages



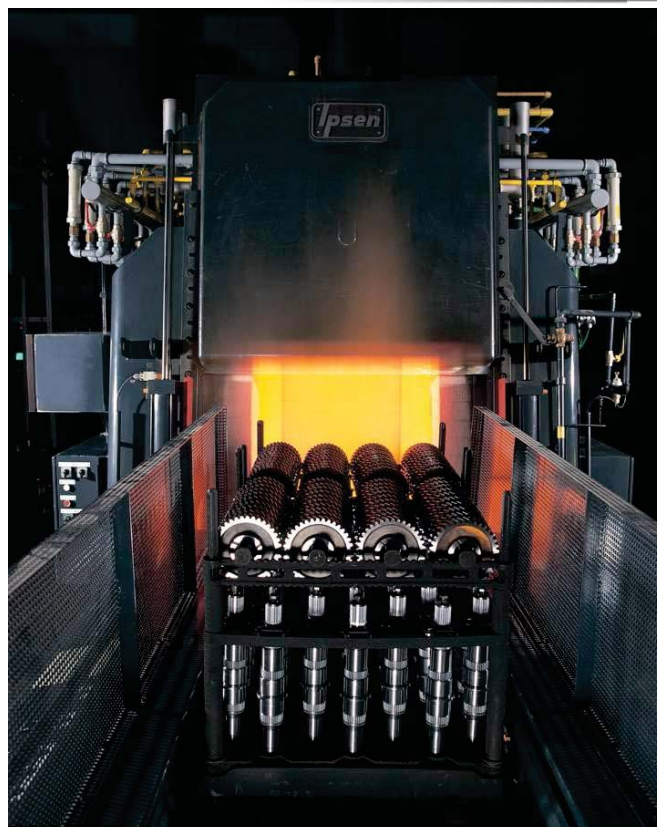
$\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{CH}_4$



$$K = \frac{(\text{CO})^2}{\text{CO}_2}$$

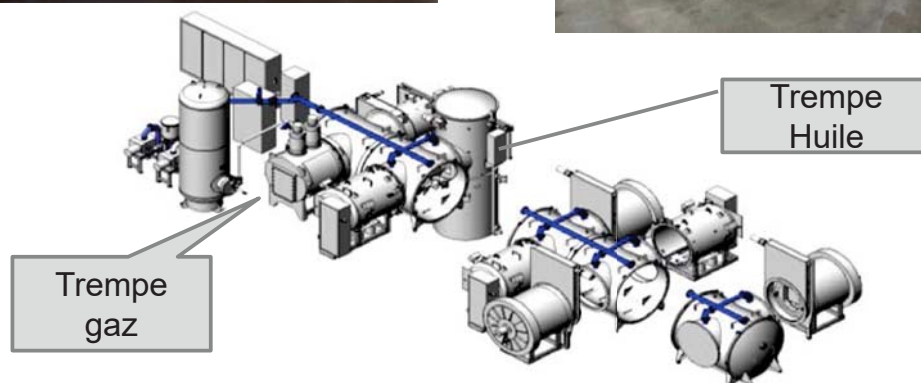
Enfournement d'une charge en four chaud de Cémentation Gazeuse

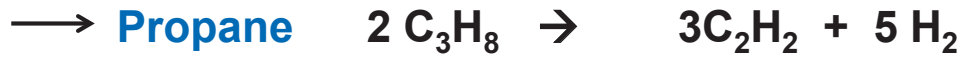
Bodycote



Cémentation Basse Pression

Bodycote





19

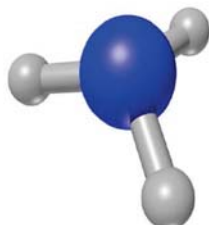
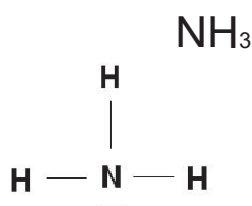
Traitements thermochimiques superficiels réalisés entre 400 - 580°C

Ils consistent en un enrichissement superficiel en azote des aciers

Deux technologies utilisées par Bodycote:

la nitruration gazeuse : l'azote atomique est obtenu par dissociation thermique de molécules d'ammoniac: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + 3/2 \text{H}_2$

La nitruration ionique : la molécule d'azote N_2 est dissociée en ions N^+ , puis en azote atomique au moyen d'une décharge électrique lumineuse:



20

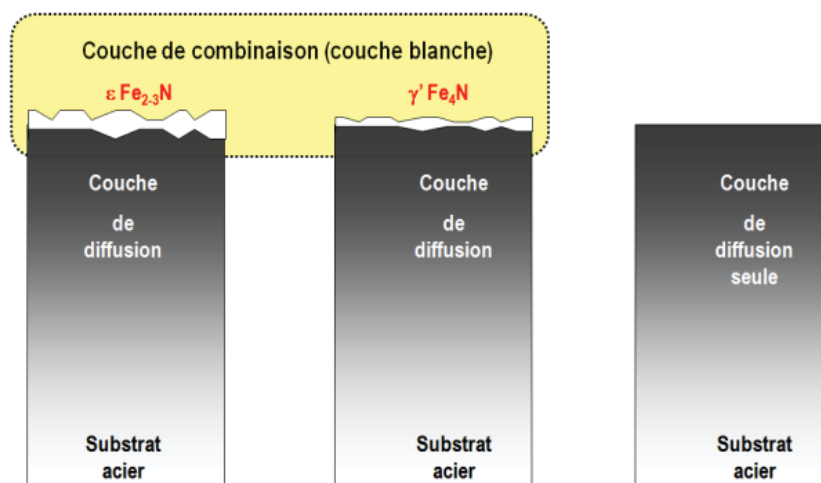
Transférer, des atomes d'azote (nitruration)
ou des atomes d'azote et de carbone (nitrocarburation)
issus d'un milieu gazeux,
vers la surface de pièces métalliques portées en température,
afin de faire diffuser ces éléments en surface des pièces.

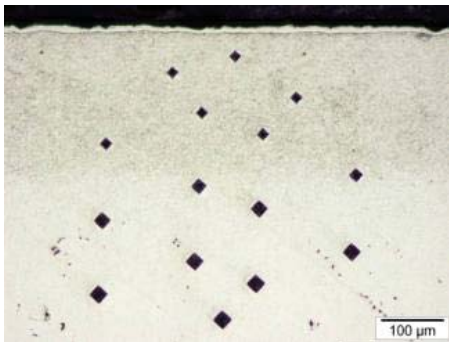
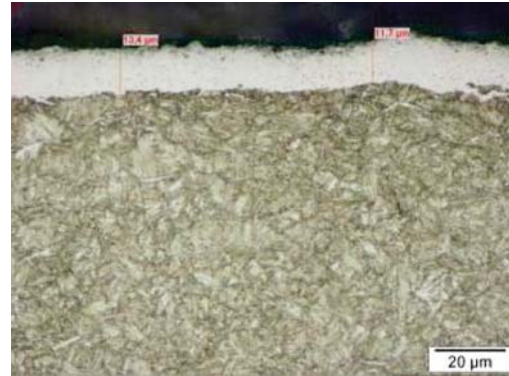
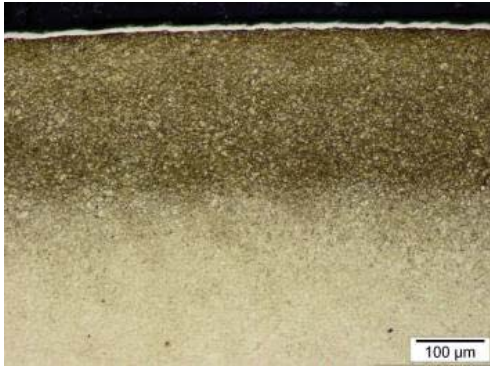
Traitement de conversion chimique superficielle:

Formation d'une Couche de combinaison d'extrême surface

Traitement de diffusion + formation de nitrures par précipitation:

Formation d'une Couche de diffusion en sous couche





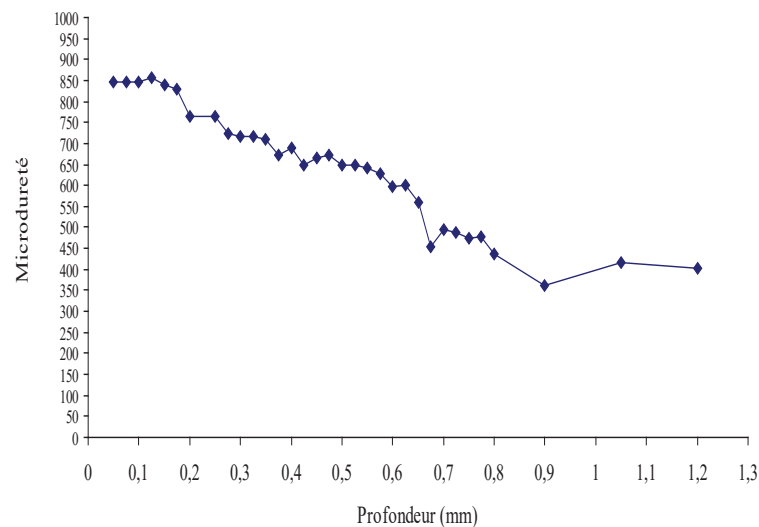
L'extrême surface est composée d'une couche de combinaison ϵ ($\text{Fe}_{2.3}\text{CN}$) et γ' (Fe_4N) de dureté élevée mais fragile

La sous-couche ou couche de diffusion est composée d'azote en Sol. Sol. interstitielle dans la ferrite et de très fins nitrures d'éléments d'alliage comme: CrN , MoN , Mo_2N , VN , AlN ...

23

Exemple de profil de microduretés

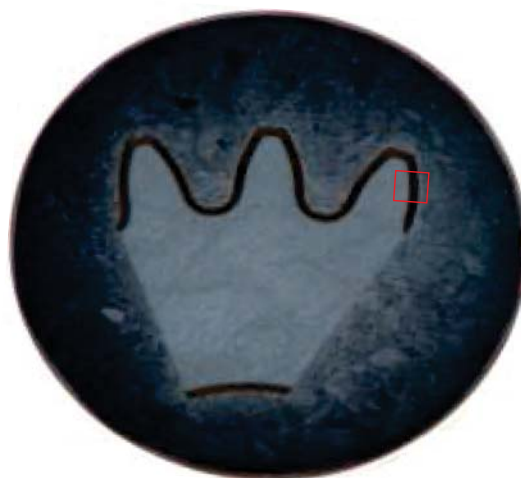
ex: Acier 32CrMoV12-9
Dureté de surface: 850 HV 0.1
Dureté à cœur: 400 HV (1300 MPa)



—◆— HV 0,1 kg +/- 10

24

Parfaite Homogénéité de la nitruration sur denture d'engrenage



25

Influence de la nuance d'acier faiblement allié sur les caractéristiques des couches nitrurées



		Exemple de nuance d'acier	Caractéristiques de la couche de combinaison		Caractéristiques de la zone de diffusion	
			Dureté HV _{0.1} et structure	Epaisseur max (μm)	Dureté HV _{0.1}	Epaisseur (mm)
Interaction acier - azote	Faible Aciers au Carbone	2C 22 (XC 18) 2C 20 (XC 32)	$\varepsilon = 850 \text{ à } 1100$ $\gamma' = 500 \text{ à } 750$	30 15	300 à 400	0.05 à 0.3
	Moyenne Aciers alliés	20 Mn 5...	$\varepsilon = 950 \text{ à } 1100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1100$	20 10	400 à 600	0.1 à 0.5
		20MnCr5 à 27MnCr5	$\varepsilon = 950 \text{ à } 1100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1100$	20 10	450 à 650	0.1 à 0.5
		34Cr4... 25CrMo4 42CrMo4	$\varepsilon = 950 \text{ à } 1100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1100$	20 10	500 à 750	0.1 à 0.5
		34CrMo4, 30CrNiMo8... 30CrMnMo8...	$\varepsilon = 950 \text{ à } 1100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1100$	20 10	500 à 800	0.1 à 0.5
		30CrMo12, 32CrMoVa13, 40CrAlMo...	$\varepsilon = 950 \text{ à } 1100$ $\gamma' = 900 \text{ à } 1100$	20 10	700 à 1000	0.1 à 1.0

26

Influence de la nuance d'acier allié sur les caractéristiques des couches nitrurées



		Exemple de nuance d'acier à outil	Caractéristiques de la couche de combinaison		Caractéristiques de la zone de diffusion	
			Dureté HV _{0.1} et structure	Epaisseur max (μm)	Dureté HV _{0.1}	Epaisseur (mm)
Interaction acier - azote	Forte	X38CrMoV 5	ε γ'	20 5	800 à 1200	0.015 à 0.30
		X100CrMoV 5	ε γ'	20 5	900 à 1400	0.015 à 0.15
		X160CrMoV 12	ε, γ'	≤1	950 à 1400	0.015 à 0.15
		HS 6, 5, 2....	ε, γ'	≤1	1000 à 1400	0.015 à 0.075

27

Influence de la nuance d'acier inoxydable sur les caractéristiques des couches nitrurées



		Exemple de nuance d'acier inoxydable	Caractéristiques de la couche de combinaison		Caractéristiques de la zone de diffusion	
			Dureté HV _{0.1} et structure	Epaisseur max (μm)	Dureté HV _{0.1}	Epaisseur (mm)
Interaction acier - azote	Forte	X30 Cr13...	α', α'(N), γ, γ' et CrN 900 à 1400	de 1 à 10	700 à 1200	0.005 à 0.15
		X5CrNi18-10				
		X5CrNiCuNb 16-4				

28



Propriétés des couches nitrurées

- **Qualités de frottement, propriétés tribologiques**
 - propriétés anti-grippantes, abaissement du coefficient de frottement
- **Résistance à l'usure**
 - association des propriétés de frottement aux duretés élevées des couches nitrurées, réduction de l'usure abrasive et adhésive
- **Augmentation de la limite d'endurance**
 - liée aux contraintes de compression : +30% sur un acier possédant une limite d'endurance de 600 MPa, en flexion rotative alternée (32CrMoV13 nitruré pour une profondeur de 0,2mm)
- **Comparaison des profils de couches nitrurées**
 - Plus la durée de traitement augmente, plus les nitrures finement dispersés dans la couche de diffusion, vont avoir tendance à coalescer.
- **Profondeur des couches nitrurées: Suivant norme ($Hv_{\text{cœur}} + 50$)**
- **Stabilité thermique jusqu'à plus de 500°C**

■ Remarques :

Si l'acier est déjà pré traité les opérations 1 et 2 sont supprimées.

Si la stabilisation s'avère inutile les opérations 3 et 4 sont supprimées.

Si les tolérances sont trop précises, ou si l'état de surface final le nécessite, il faudra ajouter à la gamme une opération 7

■ Règles de Stabilisation

1. -20°C / température de revenu

2. +50°C / température de nitruration

3. Maintien : minimum 4 h (à augmenter en fonction des dimensions)

4. Refroidissement lent dans le four

5. Positionnement adéquat (ex : pièces longues en vertical suspendu)

N°	Opération
1	Usinage d'ébauche
2	Traitement thermique de masse trempe revenu
3	Usinage demi-finition
4	Stabilisation - détente
5	Usinage de finition
6	Nitruration
7	Rectification - polissage

Préconisations

- Les solutions nitrurées sont préconisées dans les cas suivants :
 - recherche de duretés élevées à très élevées,
 - problème de frottement sur pièces en mouvement l'une sur l'autre
 - résistance à l'usure par frottement ou par abrasion, surtout si les pièces doivent conserver des cotes précises et qu'en conséquence l'usure admissible ne peut être que très faible.
 - résistance élevée aux efforts alternés (flexion et torsion)
 - tenue à des températures modérées (500°C) ,
 - pièces devant présenter une parfaite stabilité dimensionnelle en service ou à température modérée.
 - Recherche de déformations minimales en raison de formes géométriques précises (denture, cannelure, etc...) ne pouvant être rectifiées après durcissement,
 - Pièces soumises à des contraintes de fatigue
 - *Attention, une couche nitrurée n'est pas soudable (zone à souder doit être masquée)*
 - *Sur acier inoxydables: perte de tenue à la corrosion, sauf nitruration particulière*



33



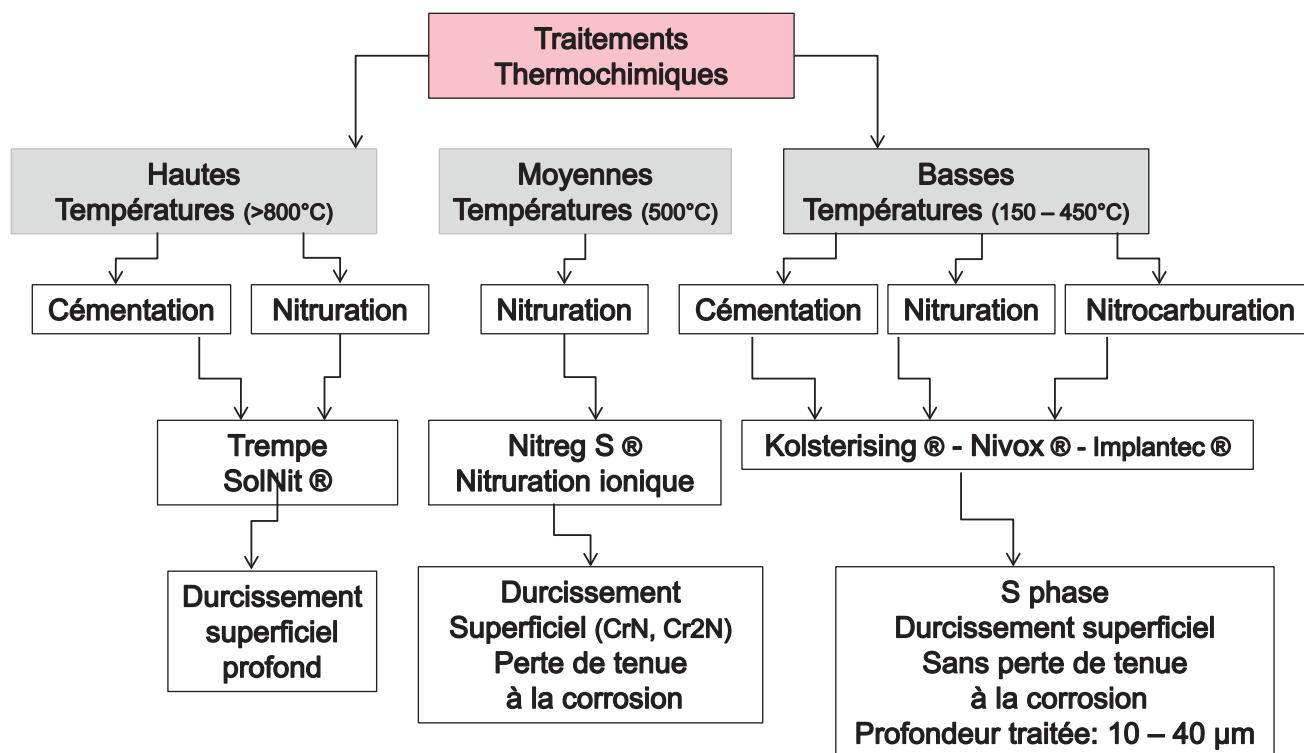
34



35



36

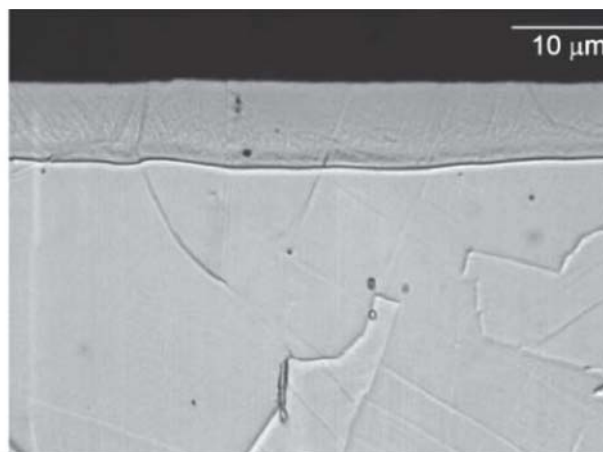


37

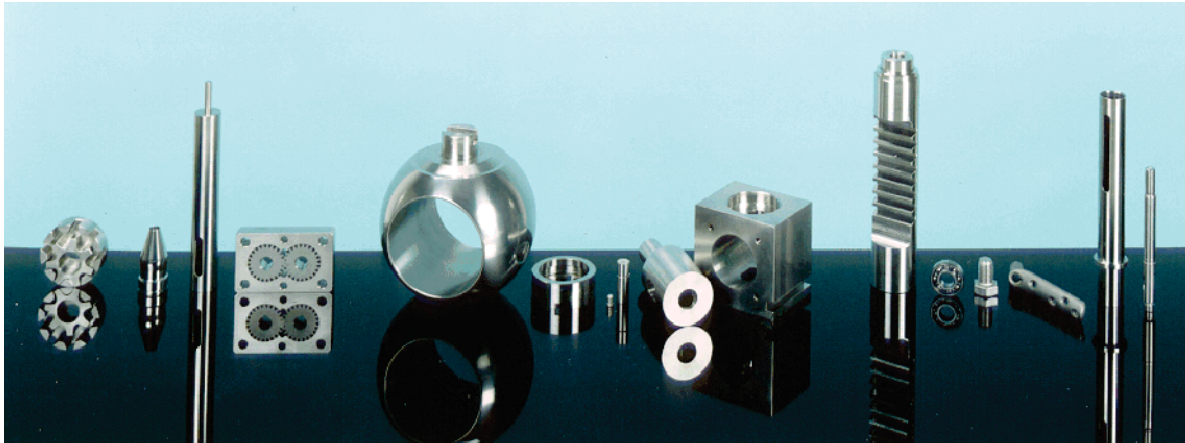
Nitruration et cémentation des aciers inoxydables tenue à la corrosion

Sans traitement particulier, une couche nitrurée ou cémentée sur acier inoxydable aura une importante chute de tenue à la corrosion

Avec un traitement **Kolsterising®** sur acier inoxydable, la couche durcie n'aura aucune perte de tenue à la corrosion



cémentation spéciale (S₃P) Kolsterising®
des aciers inoxydables austénitiques (316L)
Durcissement superficiel, anti grippage, tenue à la corrosion



REACH: Remplacement du chrome dur par Kolsterising



- de l'acide chromique est utilisée et du Cr⁶⁺ est formé durant le procédé galvanique
- Il est cancérigène et mutagène
- Forte pression pour le supprimer

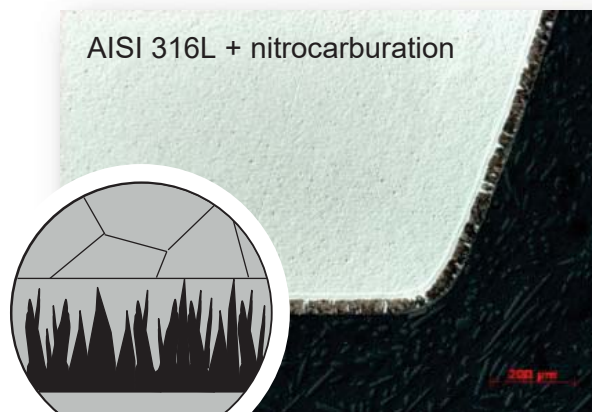
Exemples	Chrome dur	S ³ P (Kolsterising)
Type de procédé	Dépôt	Diffusion
resistance	o	+
Résistance à l'usure	+	+
Géométrie des pièces	-	+
Risque de délamination	oui	non
Tenue en fatigue	-	+
Anti-grippage	o	+



Les procédés standard de durcissement comme: la cémentation, nitruration ou nitrocarburation détériorent la résistance à la corrosion.
Les hautes températures conduisent à la précipitation de nitrures ou carbures de chrome

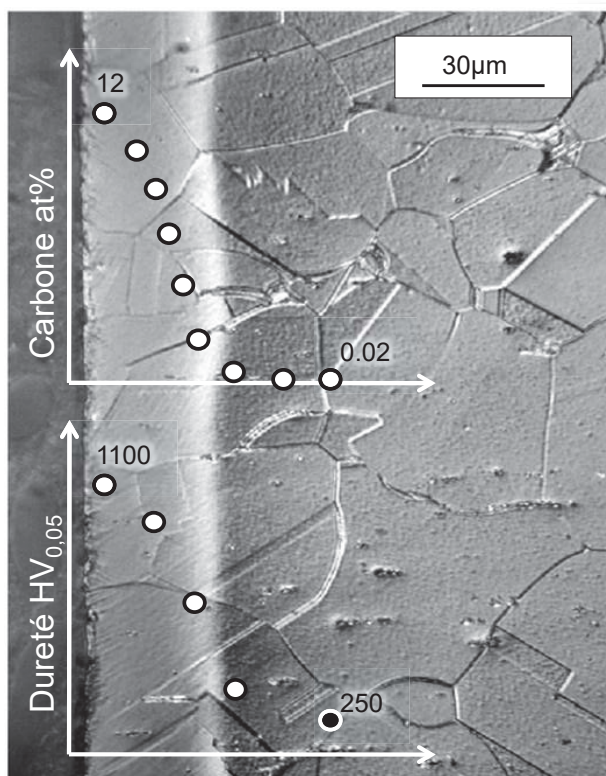


S-Phase
austénite supersaturée
sans précipitation



Nitrures et carbures en
surface suivis d'une
couche de diffusion

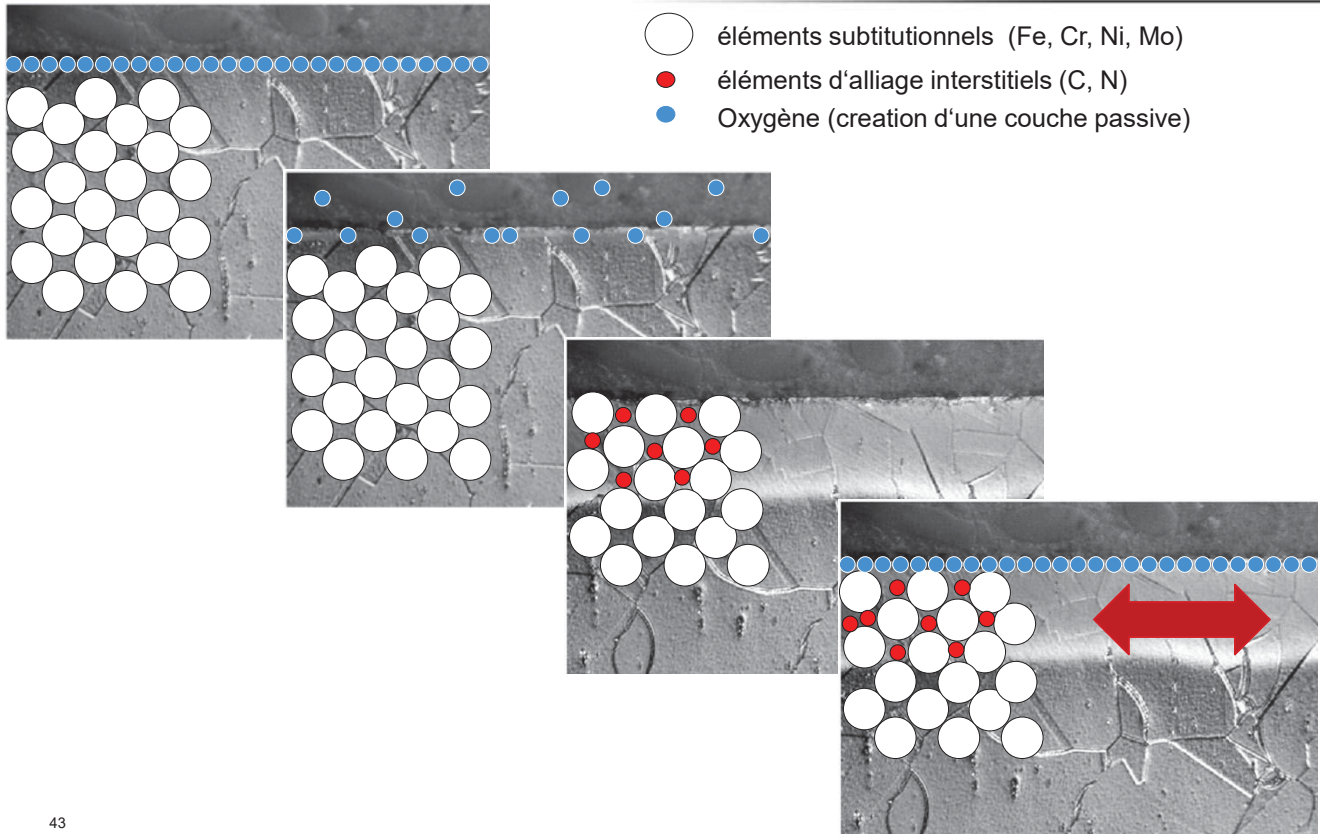
S³P apporte une solution



- Supersaturation en Carbone/Azote
- Augmentation graduelle de la dureté
- Procédé de diffusion à basse température
- Procédé Propriétaire
- Propriétés mécaniques remarquables

Principe du S³P

Bodycote



43

Atteindre une durabilité mécanique

Bodycote

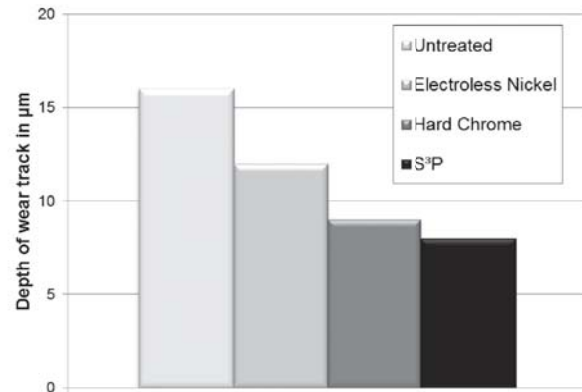
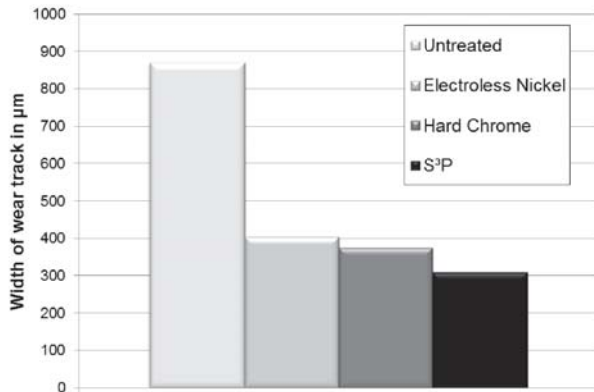
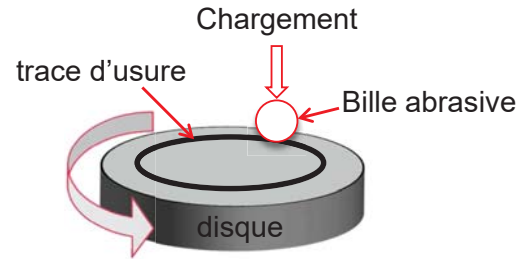


Non traité	Résistance à ...	Traité S ³ P
+	Corrosion	+
-	Usure	+
-	Grippage	+
-	Fatigue	+
-	Cavitation	+

44

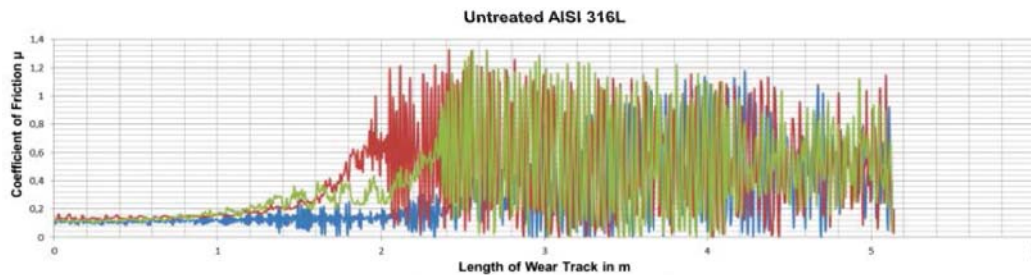
Test Bille – Disque

- Charge: 100 N
- Trace d'Usure : 148 mm par tour
- Vitesse de glissement : 66 mm/s
- Antagoniste: Al₂O₃ (6 mm)
- Mesure après 5.1 m
- AISI 316L

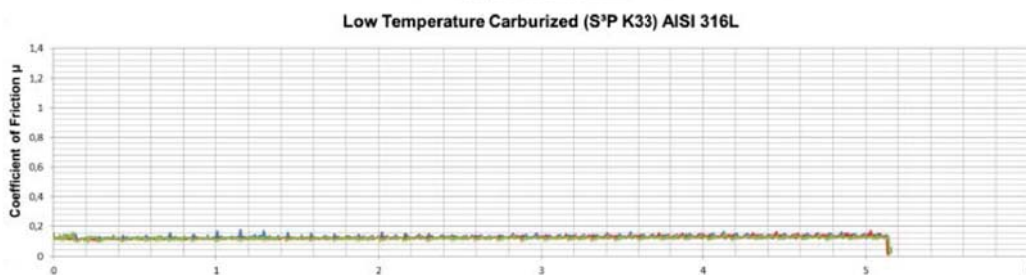


45

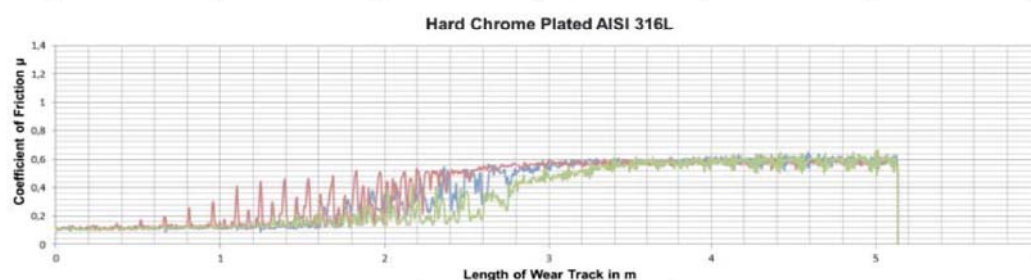
Coefficient de Frottement



316L non traité



316L traité S³P



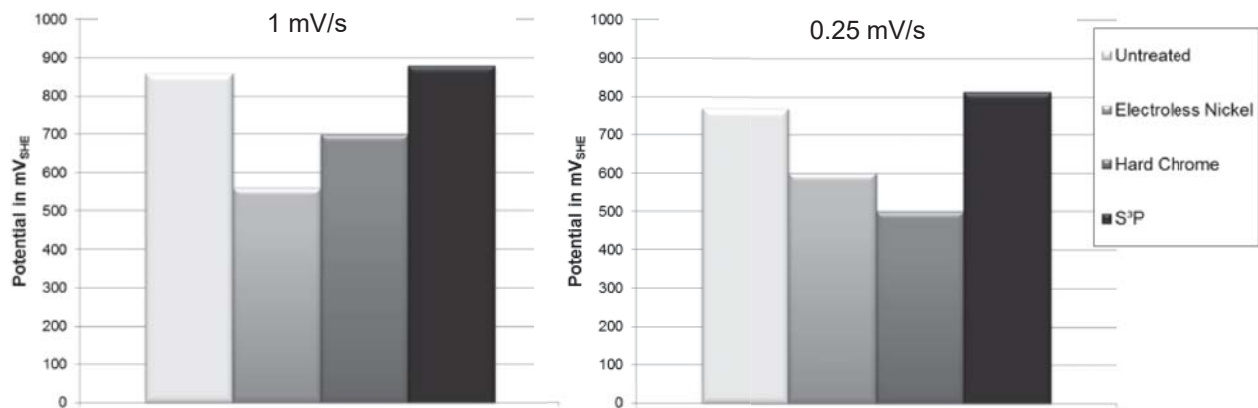
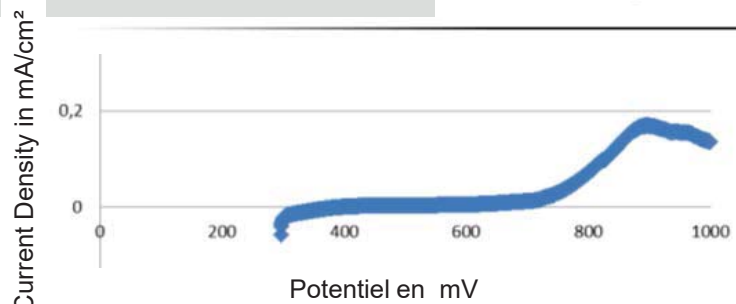
316L chromé
dur

46

Potentiel de Corrosion par Pitting



- Cellule AVESTA
- Electrolyte: tampon d'Acetate + 30g/l NaCl
- Temperature: 45°C
- Densité de courant limite 0.1 mA/cm²
- Deux vitesses de polarisation
- AISI 316L

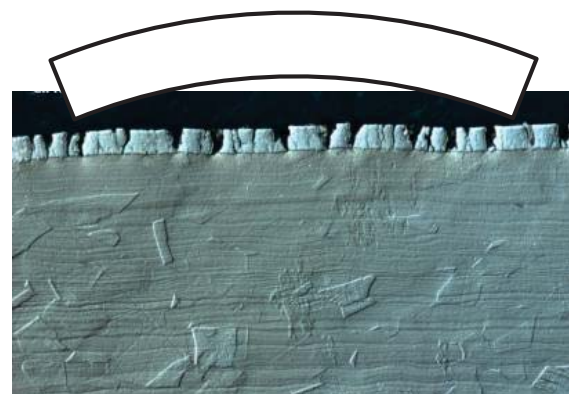
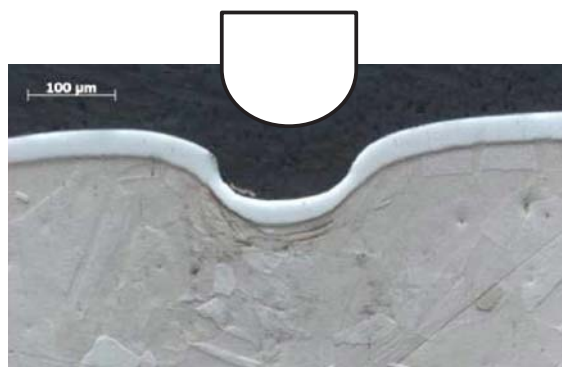


47

Très grande Ductilité de la S-Phase au Carbone

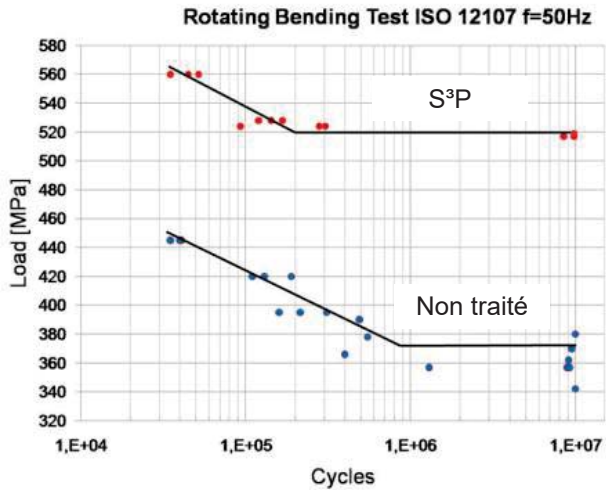


- Test du marteau et du clou
- Chargement rapide
- 316L
- S³P
- S-Phase au carbone très ductile
- Test de cambrage
- Chargement lent par pliage
- 316L
- Dépôt de Nickel chimique
- Caractère fragile avec fissuration

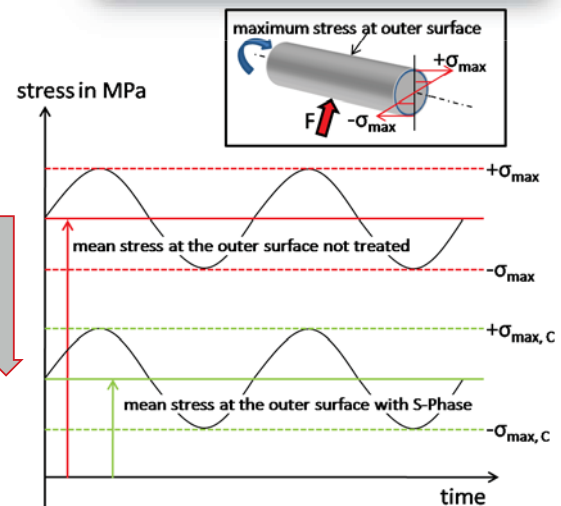


48

Fatigue (test de flexion rotative)



Contrainte plus faible =
longue durée de vie

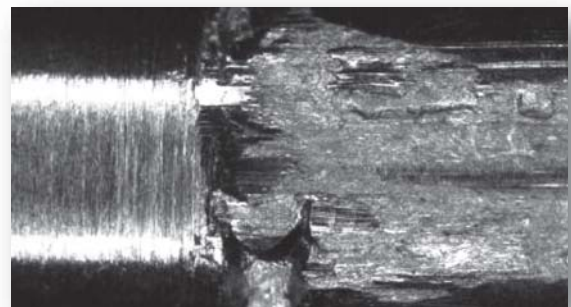


49

Exemple Anti-grippage / Fretting: arbre rotatif

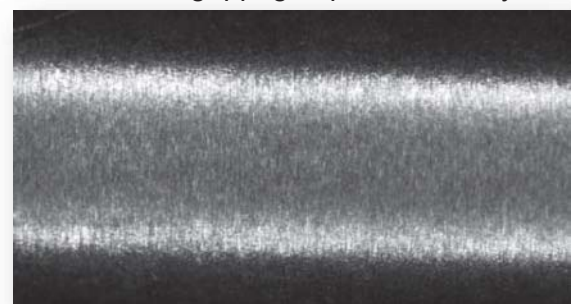


Non traité : Grippage massif après 34 cycles



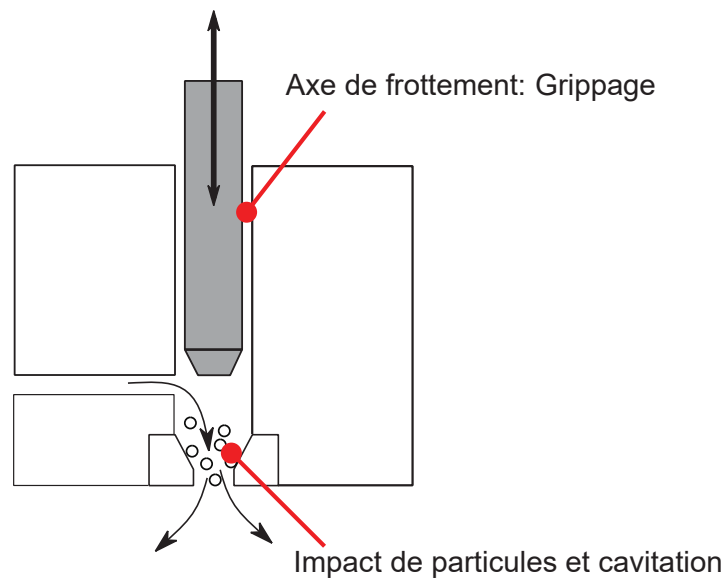
S³P traité:

Absence de grippage après >1000 cycles

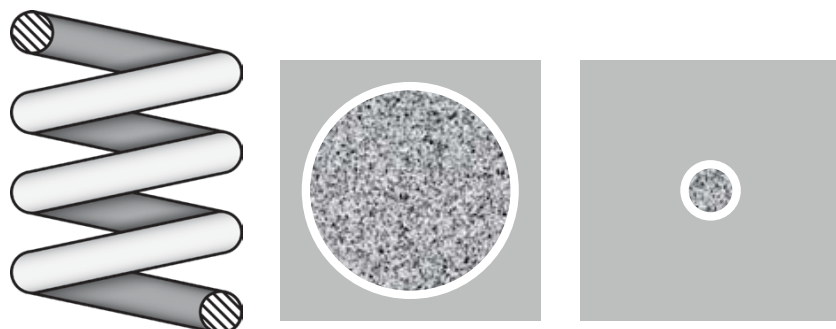


- Axe glissant en AISI 316L
- Tolérance $\varnothing 6$ H7/g6

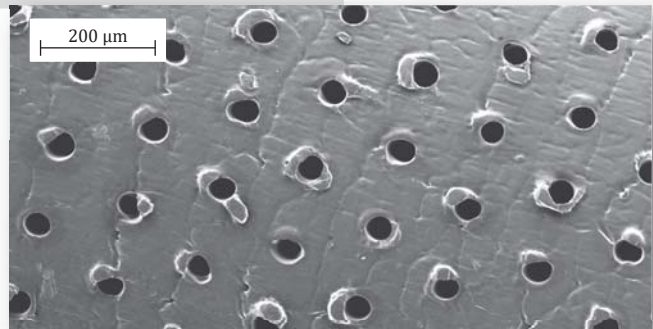
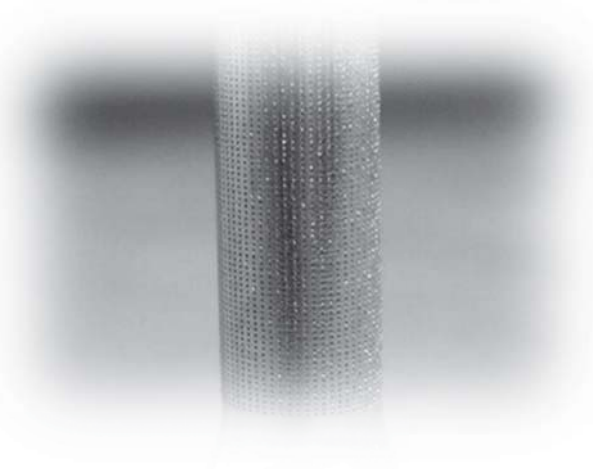
50



- Amélioration de la corrosion sous contrainte
- Amélioration de la résistance à la fatigue



Même le plus petit interstice est traité Micro Filtration



53

Matériaux aptes au traitement S3P



Aciers inoxydables

Base
Nickel

Base
Cobalt

Austenitique

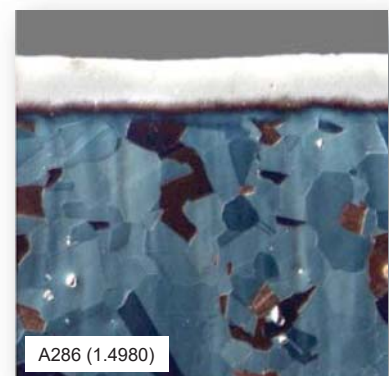
Duplex

Martensitique

PH
Durcissement
Par
Précipitation

- Inc 718 (2.4668) ▪ 670 (2.4964)
- C-276 (2.4819) ▪ Stellite 6
- Inc 825 (2.4858) ▪ MP35N

- 301 (1.4310) ▪ 2205 (1.4462) ▪ 420 (1.4034) ▪ 17-4PH (1.4542)
- 304L (1.4307) ▪ 2507 (1.4410) ▪ 431 (1.4057) ▪ 13-8Mo (1.4534)
- 316L (1.4404) ▪ 440C (1.4125) ▪ A286 (1.4980)
- 316LVM (1.4441)
- 904L (1.4539)



A286 (1.4980)

54

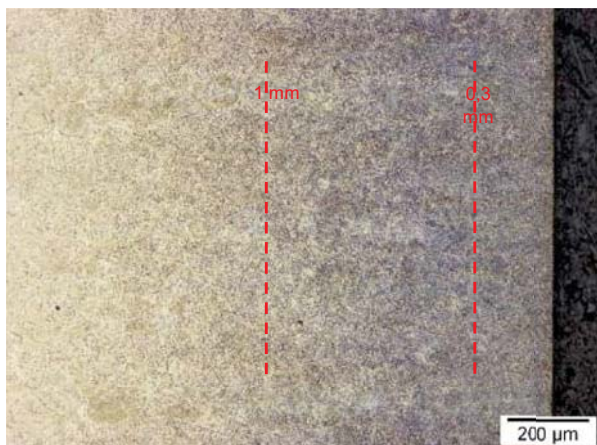
Comparaison Carbon S-Phase et Nitrogen S- Phase



Caractéristiques	Cémentation	Nitruration
Température traitement	300° C – 550° C	300° C – 450° C
Épaisseur typique	5 – 40 µm	2 – 20 µm
Structure de la couche	Carbon S-Phase	Nitrogen S-Phase
Résistance à la Corrosion	Bonne	Bonne
Dureté de Surface	900–1100 HV0.05	1400–1600 HV0.05
Profil de dureté	Profil graduel	Profil abrupt
Résistance à l'usure	Bonne	Très bonne
Ténacité de la couche	Bonne	Faible
Capacité de chargement	Élevée	Faible
Fatigue par Fretting	Bonne	Très bonne
Propriété de fatigue	Très bonne	Bonne

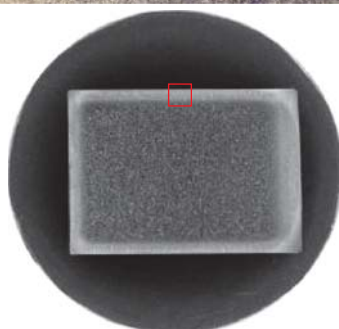


Cémentation basse pression X12CrNiMoV12-3 acier A&D: CX13VD pour usage aéronautique



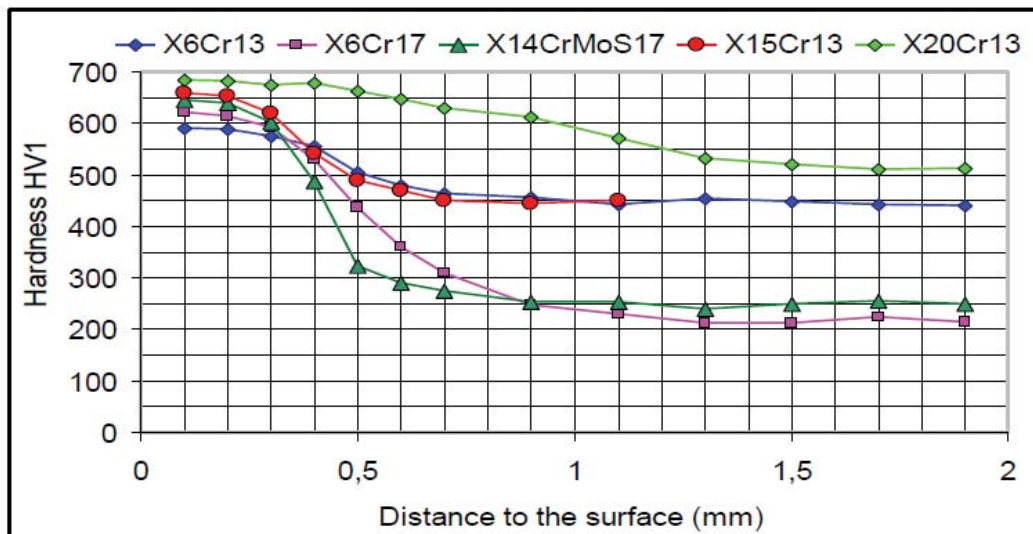
Matrice Martensite + fins carbures
de chrome globulaires homogènes
(M7C3 – M23C6)

Dureté de 700 HV0.5 sur 1 mm



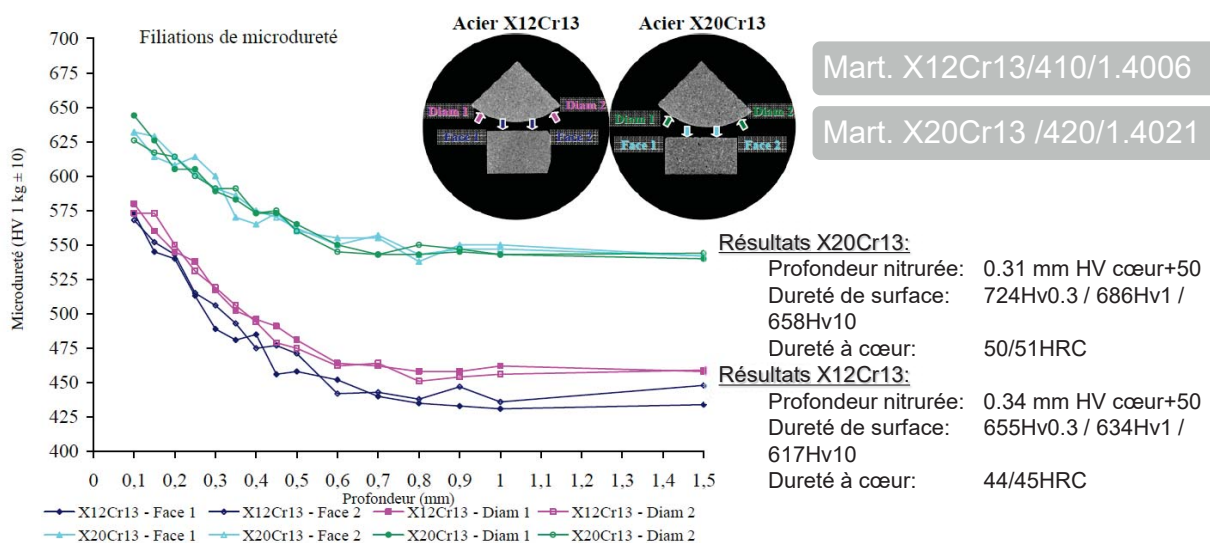
**La cémentation BP permet la
cémentation d'acier inoxydable**

Profils caractéristiques de dureté après traitement SolNit-M sur différents aciers martensitiques




traitement Bodycote -SolNit®
Duttlenheim

Profondeur totale 0.5 mm - Subzéro: -80° C revenu.: 150° C



Conclusion: Ces essais sur ce type de nuance permettent de mettre en évidence un profil de dureté superficielle sur environ 0.5-0.6 mm de profondeur.



SOLNIT A: Nitruration haute température + Hyper Trempe

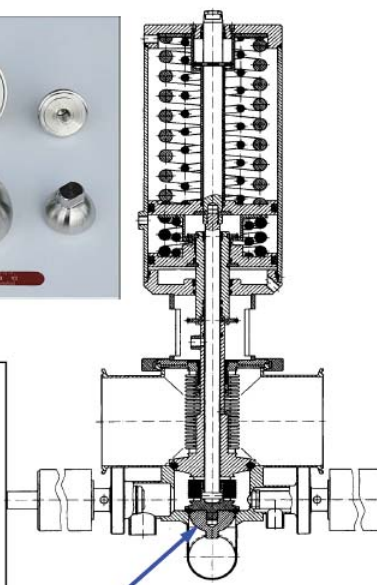
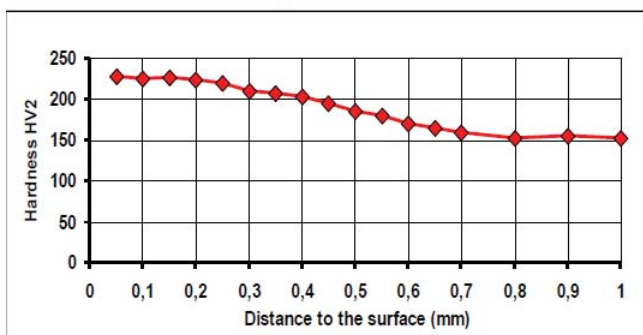


Membrane

Matériau: X2CrNiMo18-12
(1.4435)

Traitement: SolNit-A

Dureté de surface: 230 HV2
Prof. nitrurée: approx. 0.8 mm



SOLNIT M: Nitruration haute température + Trempe

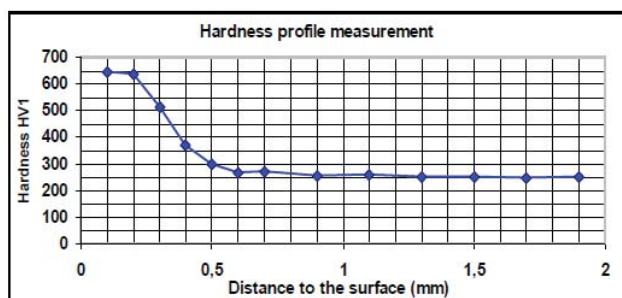


Injecteur

Matériau: X14CrMoS17 (1.4104)

Traitement: SolNit-M: 1150°C
Subzéro: - 80°C
Revenu: 150°C

Dureté de surface: 655 HV10
Prof. nitrurée: approx. 0,7 mm





Unisson ring



X 25



X 500

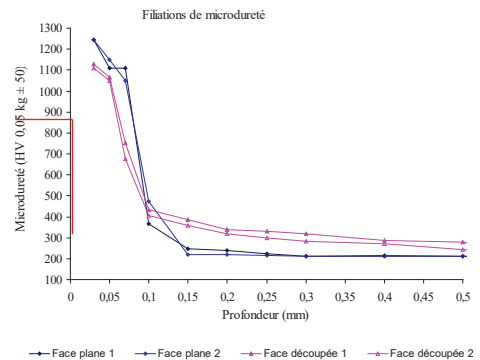


Table 1: Comparison of characteristics of low temperature nitriding and carburizing, modified from Dong [2]

Conclusion

Les divers traitements thermochimiques
appliqués aux aciers inoxydables
permettent de résoudre un grand nombre
de problématiques industrielles
sur des pièces mécaniques
soumises à des sollicitations diverses:
corrosion, frottement, usure,
grippage, fatigue

WEBINAIRE REVÊTEMENTS SUR ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables ont dans leur ensemble des caractéristiques mécaniques limitées, leur couche naturelle de protection est facilement éliminée par action mécanique. Par ailleurs, ces aciers sont en général utilisés dans des milieux aqueux agressifs ou dans des ambiances spécifiques (haute ou basse température, conformité aux normes alimentaires), avec des solutions matériaux du type « deux surfaces de même nature » ou frottement inox sur inox.

Dans le cas des aciers inoxydables, les traitements et revêtements de surface ont pour but :

- d'introduire des contraintes de compression pour améliorer la résistance à la corrosion sous contraintes, ainsi que la tenue à la fatigue mécanique,
- d'améliorer les caractéristiques mécaniques superficielles et notamment la limite d'élasticité,
- de renforcer la couche passive et d'apporter de nouvelles fonctions comme l'aptitude au collage ou la coloration,
- de réaliser dans certains cas des modifications structurales améliorant aussi bien la tenue à la corrosion que la résistance au frottement et à l'usure.

Le premier webinaire organisé le 26 mai 2021 par le CEM et AURA Entreprises a traité les différentes filières de traitements de surface appliquées aux aciers inoxydables, la préparation des surfaces suivant le mode d'obtention, le traitement mécanique par impacts, les différents types de traitements de conversion et les traitements thermochimiques.

Ce deuxième webinaire organisé par le CEM et AURA Entreprises est relatif aux filières de revêtements sur aciers inoxydables, comprenant respectivement les revêtements réalisés par techniques PVD ou PACVD, en statique et en dynamique, le rechargement par laser appliqué notamment sur aciers duplex et superduplex, ainsi que la réalisation de couches protectrices et fonctionnelles par technique de projection à chaud.

PROGRAMME

Revêtements sur aciers inoxydables

Webinaire 9h00 – 12h15

Mardi 15 juin 2021

9h00-9h15 : Introduction du webinaire par les organisateurs : AURA Entreprises, CEM.

9h15-10h00 : Les applications des revêtements PVD/PECVD sur aciers inoxydables :
Anthony CHAVANNE (HEF, CS 42077, 42162, Andrézieux Bouthéon)

10h00-10h45 : Revêtements PVD réalisés en continu sur aciers inoxydables : Fabrice PAOLETTI (Sandvik Orléans, 45062)

10h45-11h30 : Rechargement laser d'acier inoxydable duplex et superduplex : Jean Marc STAERCK (Technogenia Saint Jorioz, 74410)

11h30-12h15 : Réalisation par projection thermique de couches protectrices et fonctionnelles sur aciers inoxydables : GEOFFREY DARUT (LERMPS-UTBM, Sevenans, Belfort 90000)

AVANT PROPOS

Le webinaire relatif aux revêtements réalisés sur acier inoxydable a rassemblé 57 participants dont 75% d'industriels et 25% de représentants des centres de recherche universitaires, des centres techniques et des institutionnels. Il a regroupé trois communications, la quatrième relative aux revêtements PVD réalisés en continu sur feuillets d'acier inoxydable n'a pas pu être réalisée. Un résumé de la présentation faite en mars 2017 sur le même sujet lui servira de substitution pour cette synthèse.

La première présentation réalisée par Antony CHAVANNE du groupe HEF a été relative aux dépôts PVD/PECVD sur aciers inoxydables. Ces dépôts sont réalisés automatiquement sur des machines spécifiques avec trois technologies majeures, PEMS (décharge électrique dans un plasma argon), M Arc (technique de dépôt par arc modifiée) et CAM (déposition assistée par décharge micro-ondes). Des exemples d'applications industrielles de ces techniques de déposition ont été donnés : la résistance à l'érosion pour des turbines destinées à l'industrie du pétrole avec des revêtements de CrN multicouches, l'amélioration des propriétés tribologiques avec des revêtements de DLC dans les moteurs thermiques, l'isolation électrique avec des revêtements de métal noble pour les équipements de piles à combustible, la réflectivité avec des revêtements d'aluminium et d'argent, la biocompatibilité avec les revêtements de DLC pour les prothèses orthopédiques et les outils chirurgicaux. Il est également possible de réaliser sur acier inoxydable une fonction coloration avec des revêtements antimicrobiens résistant à la rayure et des applications dans les cosmétiques en Europe et dans les armes aux USA.

La deuxième présentation sur les revêtements PVD réalisés en continu sur aciers inoxydables, a été faite en mars 2017 par Lorenzo QUARANTA, représentant français du groupe Sandvik, parti à la retraite en 2020 et dont le remplaçant, Fabrice PAOLETTI, a été excusé. L'équipement qui existe en Suède a été conçu en interne par le centre R et D au début des années 2000. Il est capable de réaliser par évaporation thermique des dépôts d'épaisseur comprise entre 0,2 et 0,5 μm à une vitesse supérieure ou égale à 80 m/min sur des feuillets d'épaisseur comprise entre 0,04 et 0,8 mm et de largeur moyenne 300 à 370 mm (dimensions extrêmes 6 et 700 mm). De telles épaisseurs ne posent aucun problème d'aptitude à l'emboutissage des tôles revêtues. Il est possible de réaliser sur l'équipement qui comporte trois chambres de déposition, une chambre de préparation de surface et une chambre de contrôle d'aspect et d'épaisseur les opérations suivantes : dégraissage et élimination de la couche passive, réalisation d'un multicouches oxyde/métal ou d'une couche sur chaque face avec des fonctionnalités différentes. Il existe différents types de dépôt en fonction des propriétés requises : Sn pour le brasage, Cu et Ni pour la tenue à la corrosion, GLC (Graphite Like Carbon) pour les piles à combustible et la connectique sur substrats 304 ou 316, avec dans ce dernier cas une épaisseur de 0,1 μm . Il y a très peu de variations d'épaisseur sur les substrats par comparaison aux revêtements réalisés par électrodéposition et les procédés de déposition satisfont totalement aux contraintes environnementales.

La troisième présentation réalisée par Jean Marc STAERCK du groupe Technogenia a été relative aux revêtements réalisés par rechargement avec la technique du laser, sur des machines automatiques facilement contrôlables et multidirectionnelles. Les épaisseurs réalisées sont de 0,2 à 0,5 mm par couche avec la possibilité de réaliser plusieurs couches. Comme 75% de l'activité de la société est réalisée pour des équipements destinés à l'industrie pétrolière, les exemples de réalisations industrielles présentés sont donnés sur substrats aciers inoxydables duplex. Sur ce type d'acier, il est nécessaire d'adapter les conditions de

refroidissement et de préchauffage pour éviter la préfissuration des dépôts et la précipitation de phases intermétalliques entraînant une très forte réduction de la ténacité et de la tenue à la corrosion. Pour un rechargement de cermet 60%WC- 40% Ni-Cr sur acier duplex 2205, un préchauffage aux environs de 200°C est l'optimum pour la réduction des fissures. Des exemples de rechargement d'acier inoxydable 420/430 sur acier duplex ont été donnés pour des pièces destinées localement à une bonne résistance à l'usure plutôt qu'une bonne résistance à la corrosion. Des exemples de réalisation de rechargements à très grande vitesse (35 m/min) d'alliages base Co sur des pièces de révolution ont été donnés avec l'obtention de couches d'épaisseur comprise entre 100 et 300 µm. Le rechargement laser est également réalisé sur acier inoxydable amagnétique à très forte teneur en manganèse et azote avec une sous couche en alliage IN 625 et deux ou trois couches de cermet 60%WC- 40%Ni-Cr. Le rechargement est enfin utilisé comme moyen de réparation de pièces mécaniques avec des épaisseurs de couches comprises entre 5 et 10 mm.

La quatrième présentation a été réalisée par Geoffrey DARUT du LERMS de Montbéliard sur la fonctionnalisation de l'acier inoxydable par projection thermique avec les différentes techniques de combustion (flamme, détonation, HVOF), de décharge électrique (arc fil, plasma) et de densité de quantité de mouvement (cold spray). De nombreux exemples ont été donnés pour différentes fonctionnalités dans plusieurs secteurs industriels comme la mécanique, l'aéronautique, le biomédical et l'électrotechnique. Pour les problèmes d'usure, c'est la projection de céramiques Al_2O_3 ou TiO_2 et de cermets Cr_3C_2 WC-CoNi par technique APS (projection plasma atmosphérique) ou HVOF qui est utilisée. Pour les problèmes d'usure et de corrosion, c'est la projection d'aluminium et d'alumine par les techniques flamme ou arc fil qui est la plus appropriée ; pour les problèmes d'isolation électrique, c'est la projection d'alumine par technique HVOF ou APS qui est utilisée ; pour la réalisation de barrières thermiques, c'est la projection de NiCrAlY en sous couche d'accrochage suivie par une couche de zircone yttrée sur 100 à 400 µm qui est réalisée. Pour les problèmes de cavitation sur hélices de bateaux, la projection de cermets WC-CoCr, Cr_3C_2 -NiCr ou de céramiques Al_2O_3 par technique HVOF est la plus appropriée. Dans le domaine biomédical, la projection d'hydroxyapatite par APS ou HVOF permet une meilleure biointégration des différents types de prothèses. Il est également possible de réaliser des dépôts bactéricides par projection de cuivre par technique cold spray, des surfaces hydrophobiques par projection APS ou HVOF d'oxydes de terres rares et des revêtements de titane sur plaques d'électrolyseur par technique cold spray.

Les applications des revêtements PVD/PECVD sur aciers inoxydables



Anthony CHAVANNE, PhD.
Global marketing manager for PVD/PECVD applications

 CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Agenda

- Who we are ?
- PVD/PECVD overview
- Mechanical applications
- Tribological applications
- Electrical applications
- Optical applications
- Decorative applications
- Synthesis



Who we are ?

 CONFIDENTIAL BLUEwww.hef.fr

About us



HEF Groupe is a global leader in surface engineering, capable of proposing a full service from R&D to production, through internal process industrialization and technology transfer to customers in some cases.



70 years of surface
engineering expertise



3 000
employees



81
plants



245M€
Turnover



Presence
in 22 countries



10% of turnover
devoted to R&D

Our structure



HEF Groupe is divided in 3 units working closely together to satisfy our customers needs



R&D subsidiaries



Support subsidiaries

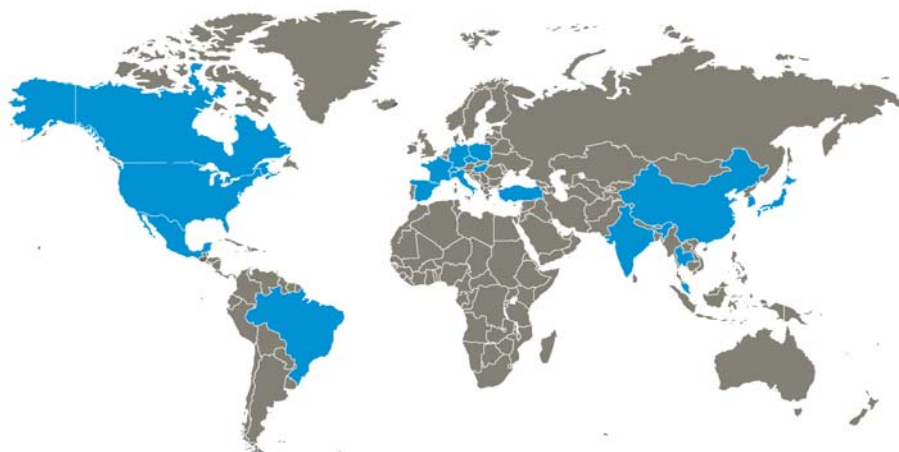


Operating subsidiaries

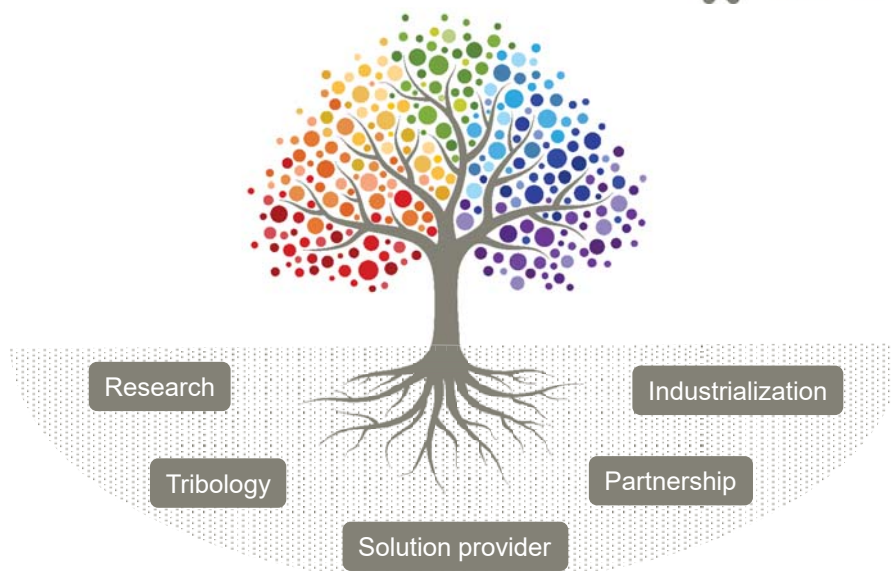
Our footprint



Worldwide implementation with more than 6500 customers supplied worldwide.



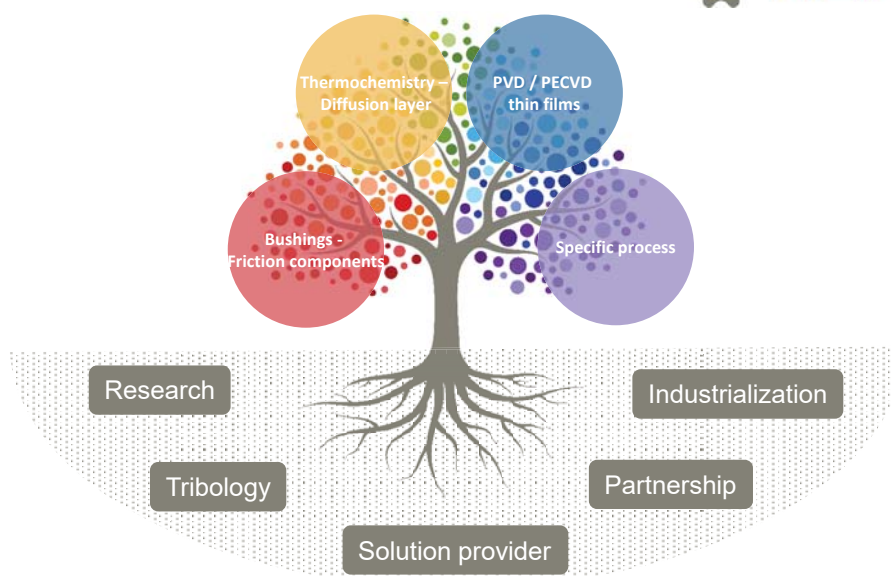
Our roots



CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Our technologies



CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

PVD-PECVD overview

 CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

PVD-PECVD coatings reminder



Physical vapour deposition (PVD) and plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) are environmentally-friendly vacuum deposition technologies resulting in thin films with customizable properties.

These coatings can be applied on a diverse range of surfaces: steels and other ferrous metals; non-ferrous metals; glass; plastics; rubbers/elastomers.

HEF Groupe is one of the leading global providers of PVD/PECVD coatings – especially Diamond-Like-Carbon (DLC) thin films and have developed :

- 100% in house production flow
- 100% in house coating system
- 100% in house deposition technologies

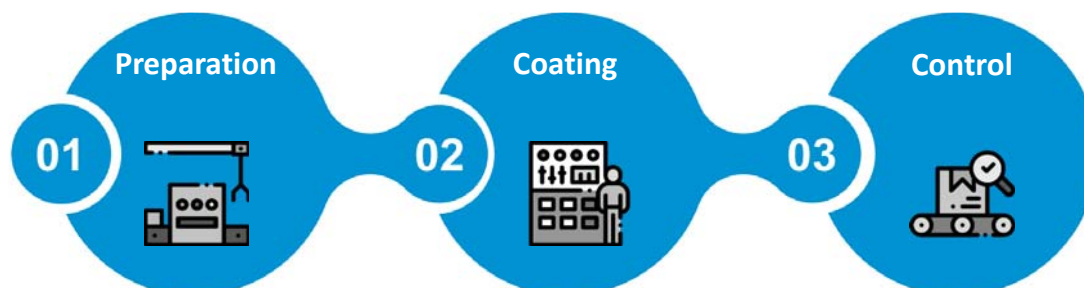


www.hef.fr

100% in house production flow



In order to guarantee a high level of productivity and quality, HEF have developed internally all the equipment needed for the different steps of the PVD-PECVD process.



CONFIDENTIAL BLUE

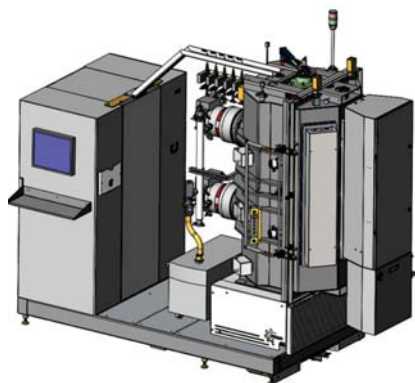
www.hef.fr

100% In-house coating equipment



All our equipment are designed and built in France, and dispatched all around the world in order to guarantee the same coating everywhere our customers need it.

Special equipment can be customized to fulfil specific customers requests and needs (large parts, complex geometry ...)



Coating system example : TSD 850

- 1000mm processing height
- Fully automated system
- Latest generation pumping system
- Plug'n'play sources
- More than 100 systems all over the world

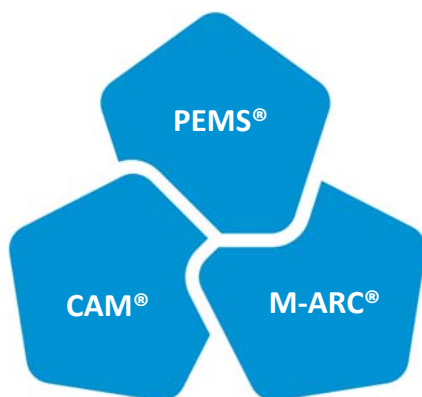
CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

100% In-house PVD/CVD technologies



All our PVD & PECVD deposition technologies are patented and allow us to make treatments that no competitor can reproduce.



PEMS: Plasma Enhanced Magnetron Sputtering

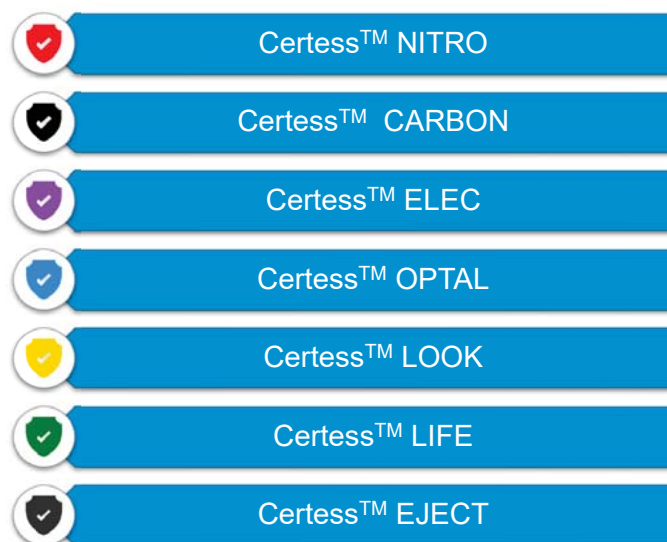
M-ARC: Modified ARC

CAM: Coating Assisted by Microwaves

CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

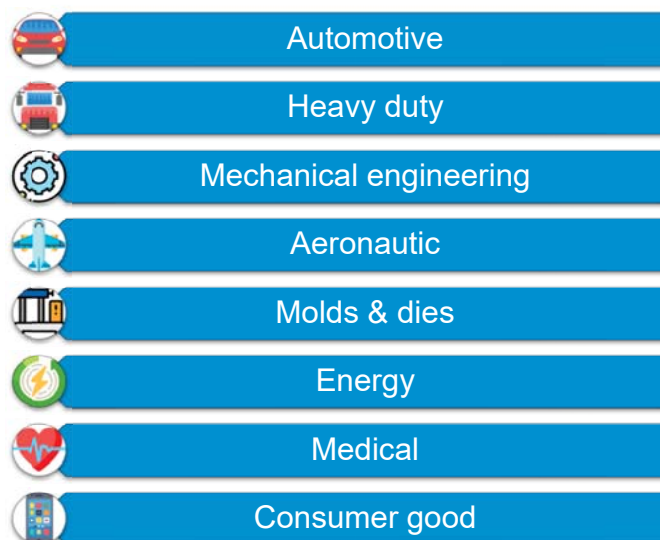
Allowing a large range of coating family



CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

..for a large range of markets.

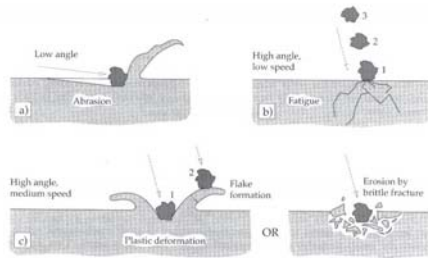


The surface engineering group

Mechanical applications

Erosion resistance improvment

- o Oil and gas, and aeronautics sectors
- o Particles (dust, sand) and water erosion
- o Different environments / solicitations / erosion mechanisms



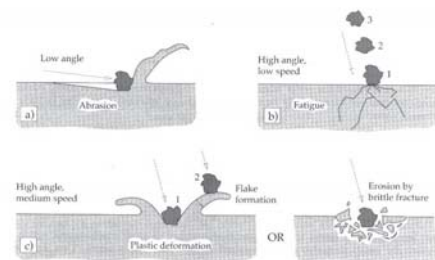
17

CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Erosion resistance improvment

- o Oil and gas, and aeronautics sectors
- o Particles (dust, sand) and water erosion
- o Different environments / solicitations / erosion mechanisms
- o Matching solutions :
 - PU, epoxy paints or patches
 - Metallic inserts
 - Hard metallic / ceramic coatings
 - Thermal spray coatings
 - PVD coatings (EB, magnetron, arc...)



18

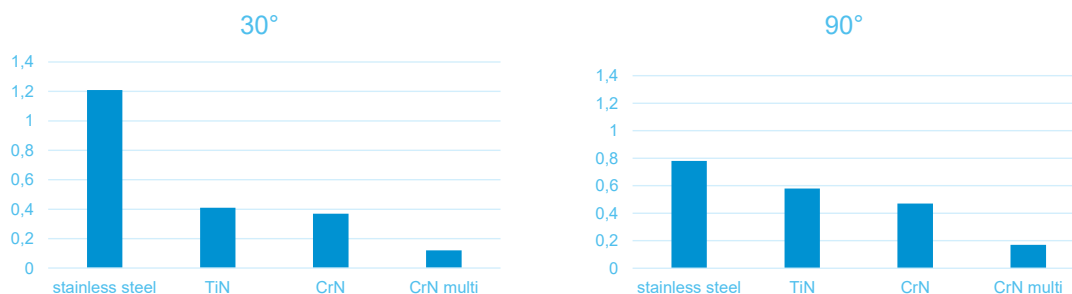
CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Erosion resistance improvment



Sand erosion wear (ASTM G76 norm) for different anti-erosion solutions



→ x5 improvement in life expectancy



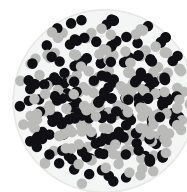
The surface engineering group

Tribological applications

What is DLC (Diamond Like Carbon) ?



Carbon atoms arranged
in crystal structure



Carbon atoms arranged
in amorphous structure

Diamond
High Hardness



Graphite
Low friction



DLC
High Hardness &
low friction

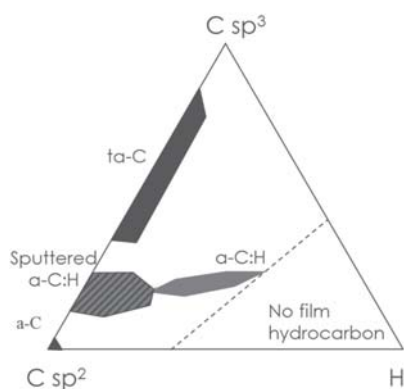
CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

With or without hydrogen ?



Diamond-like carbon (DLC) coatings are defined as a metastable form of amorphous carbon (a-C) or hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) containing a significant fraction of sp^3 bonds. Hydrogen-free DLCs with the highest ratio of sp^3 are called tetrahedral amorphous carbon (ta-C).



	a-C:H	a-C:H ⁽¹⁾	ta-C	a-C
Process	PECVD ⁽²⁾	PECVD ⁽²⁾	PVD ⁽³⁾	PVD ⁽³⁾
H ₂ (%)	20	40	< 1	< 1
Csp ³ (%)	25	50	>50	>30
Hardness (Hv)	2500	1000	5000-6000	2000
Young modulus (GPa)	220	90	400-500	180
Roughness increasing (μm)	+0.010 – 0.030	+0.010 – 0.030	+0.010 – 0.030 ⁽⁴⁾	+0.010 – 0.030 ⁽⁴⁾

(1): specially designed for dry contact
(2): Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
(3): Physical Vapor Deposition
(4): After post treatment polishing

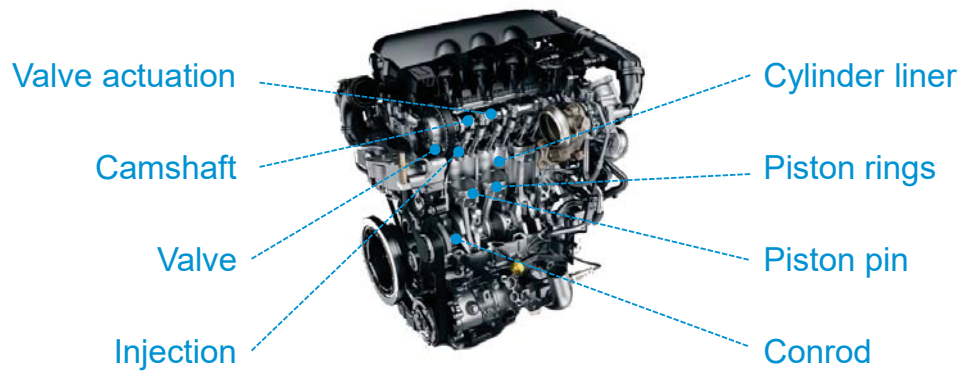
CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Friction and seizure improvment



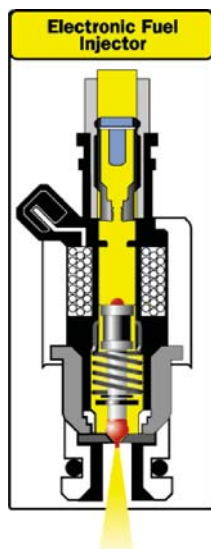
DLC (a-C:H or ta-C) demonstrates a high hardness combined with excellent resistance to abrasive and adhesive wear together with extra low coefficient of friction.



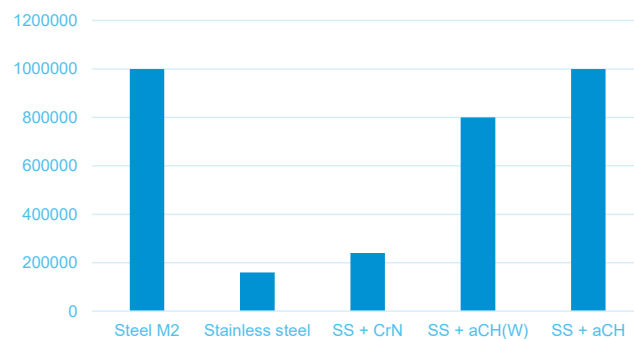
CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

From steel to coated stainless steel



Comparative life expectancy



CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Electrical applications

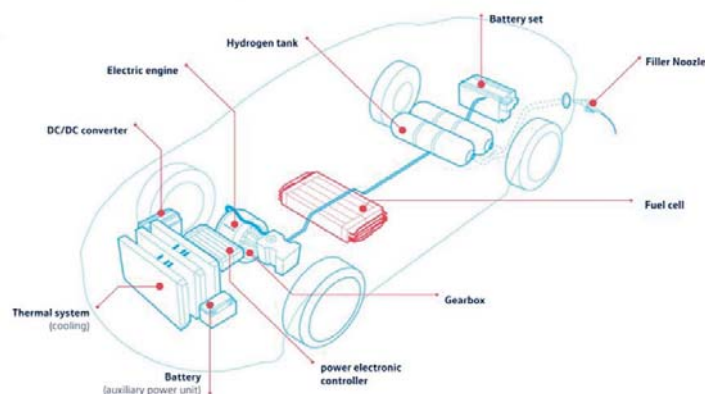
CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Hydrogen car definition & architecture



A fuel cell vehicle (FCV) or fuel cell electric vehicle (FCEV) is an electric vehicle that uses a fuel cell to power its onboard electric motor. Fuel cells in vehicles generate electricity generally using oxygen from the air and compress



CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Why a PEMFC ?

The PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) is used by all car manufacturers because :

- it operates at low temperature
- avoids preheating, allowing rapid starting
- has a longer lifespan (up to 100,000 h)
- is compact

Its disadvantage:

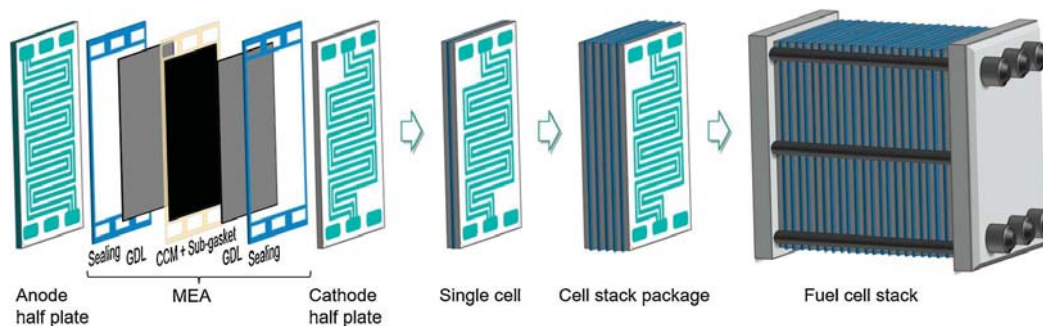
- platinum, used as a catalyst at the electrode
- Need pure H_2

	Operating temp (°C)	Fuel	Electrolyte
PEMFC	40-90	H_2	Proton Exchange Membrane
AFC	40-200	H_2	KOH
DMFC	60-130	Methanol	Proton Exchange Membrane
PAFC	200	H_2	Phosphoric Acid
MCFC	650	CH_4, H_2	Molten Carbonate
SOFC	600-950	CH_4, H_2	Solid Oxide

■ Noble metals
■ Noble metals/ non-noble metals
■ Non-noble metals

what are the components of a PEMFC?

PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell



MEA : Membrane Electrode Assembly
 CCM : Catalyst Coated Membrane
 GDL : Gaz Diffusion Layer

Possible solutions for SS-BPP



- Gold layer : a reference for high performance (aerospace, high temperature...)
 - Noble metal => Very good chemical inertia
 - Reference material for corrosion resistance / electrical conduction
 - High cost + difficulty to industrialize the solution



Possible solutions for SS-BPP



- Gold layer : a reference for high performance (aerospace, high temperature...)
 - Noble metal => Very good chemical inertia
 - Reference material for corrosion resistance / electrical conduction
 - High cost + difficulty to industrialize the solution
- o Nitride layer : the standard commercial solution at controlled cost
 - Inert under usual battery conditions (very slow degradation kinetics)
 - Low cost
 - Degradation possible at high potential and high temperature



Optical applications

 CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Optical performance influence



OPTAL SR
(Scratch Resistance)



OPTAL HR
(High Reflectivity)



OPTAL AR
(Anti Reflectivity)

 CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Optical performance influence



OPTAL SR
(Scratch Resistance)



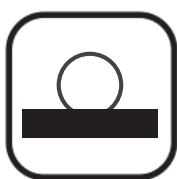
OPTAL HR
(High Reflectivity)



OPTAL AR
(Anti Reflectivity)



ANTI
SCRATCH



HYDROPHOBIC



ANTI
FINGERPRINT



CONDUCTIVE

CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Reflectivity improvement



Stainless steel windows



Reflectivity 80-85%

CONFIDENTIAL BLUE

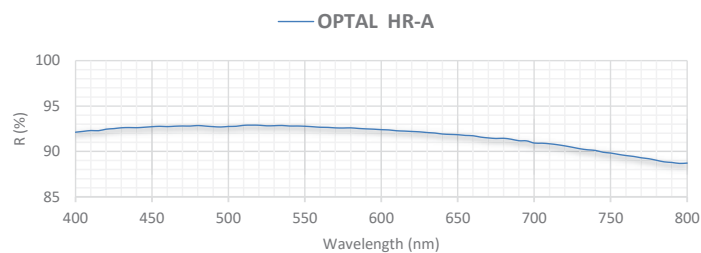
www.hef.fr

Reflectivity improvment

Stainless steel windows



Reflectivity 80-85%

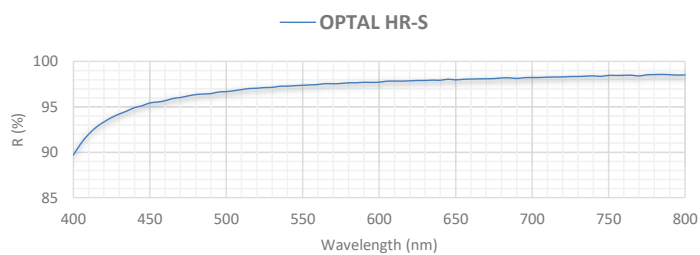
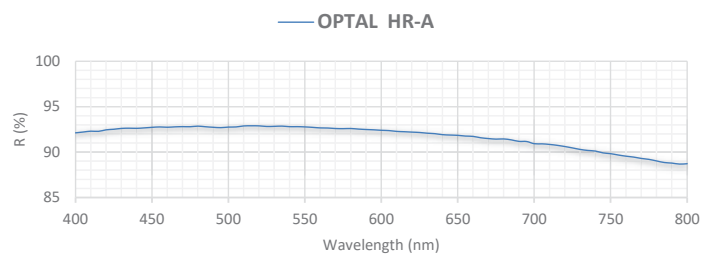


Reflectivity improvment

Stainless steel windows



Reflectivity 80-85%

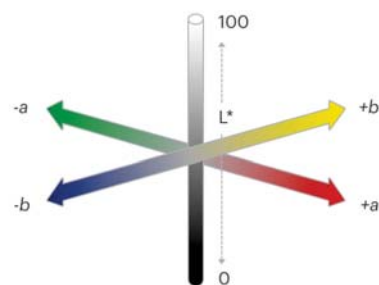


Decoratives applications

 CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Color available by PVD/PECVD



*L*a*b* space representation*

 CONFIDENTIAL BLUE

www.hef.fr

Finition available by PVD/PECVD



ANTI
SCRATCH



ANTI
CORROSION



ANTI
FINGERPRINT



ANTI
MICROBIAL

Some decorative applications



Some medical applications



o Advantages of applying the appropriate PVD / DLC coating

- Wear reduction
- Friction reduction lowers the level of applied force required to manipulate surgical instruments and tools.
- Superior edge retention on instruments
- Low reflectivity and color differentiation for instruments
- Lower torque for dental abutment screws
- Biocompatibility



The surface engineering group

Synthesis

Stainless steel + PVD = winning team



- o Stainless steel is an excellent material that can be seriously functionalized by vacuum deposition to improve its :
 - Mechanical properties
 - tribological properties
 - Electrical properties
 - Optical properties
 - Esthetic properties
- o Two points of attention :
 - An optimized roughness is recommended ($Ra < 0,1 \mu m$)
 - A decrease to salt spray test can be detected following the coating version

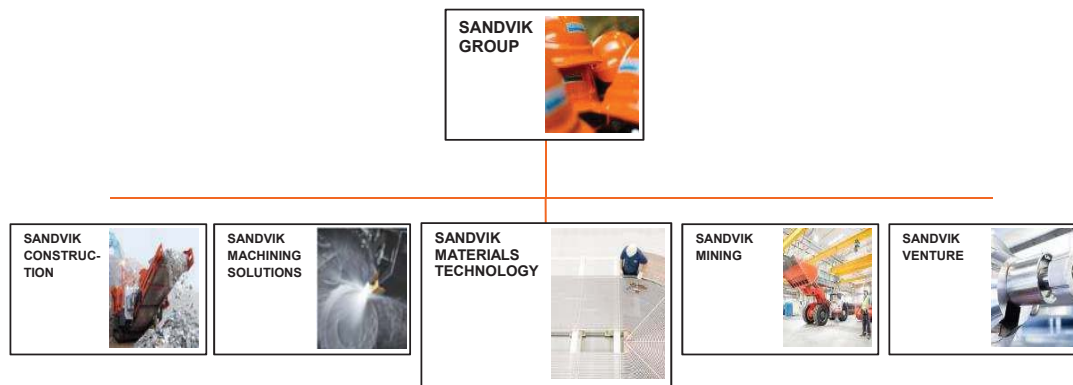


The surface engineering group

Do not hesitate
to contact us

Thank you

Sandvik – global leader



Sandvik Materials Technology

3



46,000
EMPLOYEES

91 BILLION SEK
INVOICED SALES

60
R&D CENTERS
GLOBALLY

SALES IN OVER
150

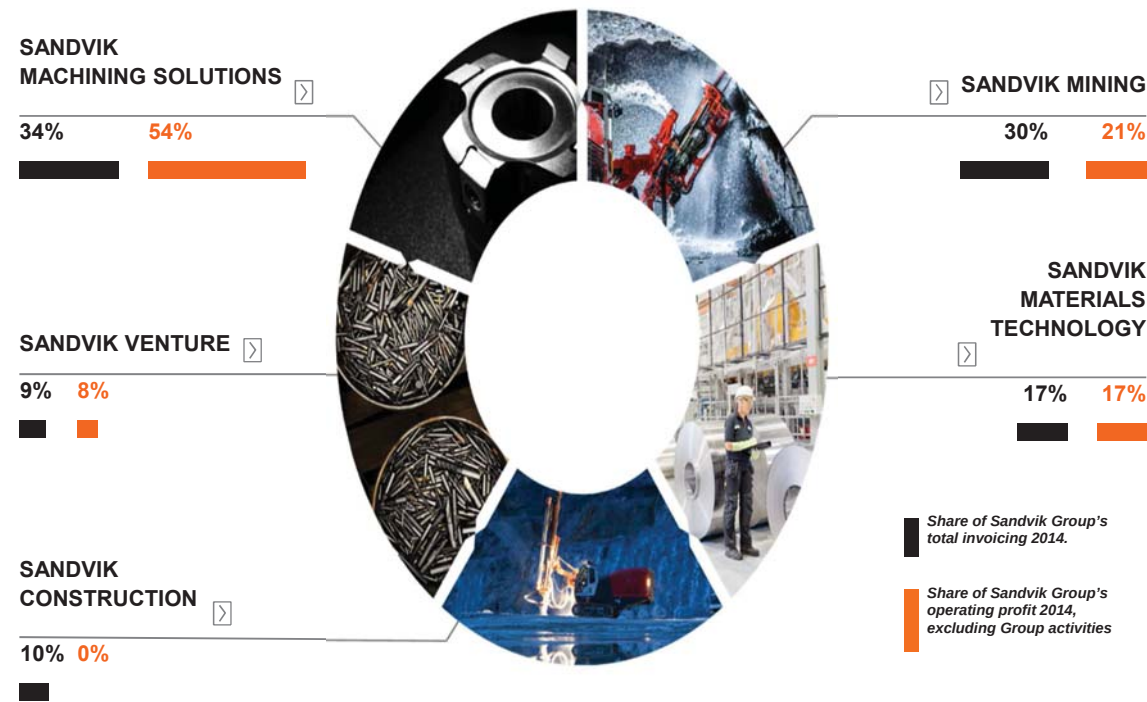
COUNTRIES
AROUND THE GLOBE

3 BILLION SEK
INTO R&D
EACH YEAR

8,000
ACTIVE PATENTS AND
OTHER IP RIGHTS



A STRONG PORTFOLIO



Sandvik Materials Technology

SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY



MEETING THE ENERGY CHALLENGE



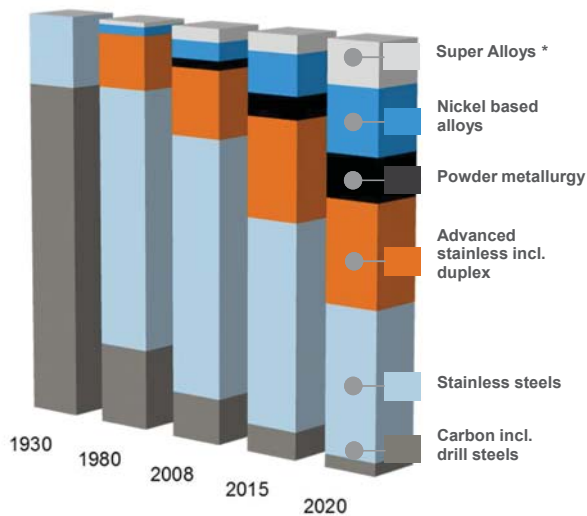
- Development and production of advanced high-performance materials
- Product innovation, technology leadership and close, long-term customer relationships
- cutting-edge expertise and high value-added products

Sandvik Materials Technology



OUR CORE CAPABILITIES AND DNA

DRIVING THE MATERIALS EVOLUTION



- Unique expertise in advanced stainless steels and special alloys
- World-leading R&D and Metallurgical know-how
- Next generation of material developed in close cooperation with customers
- Contributing to making industrial activity safer, more efficient and sustainable

Surface Technology Products

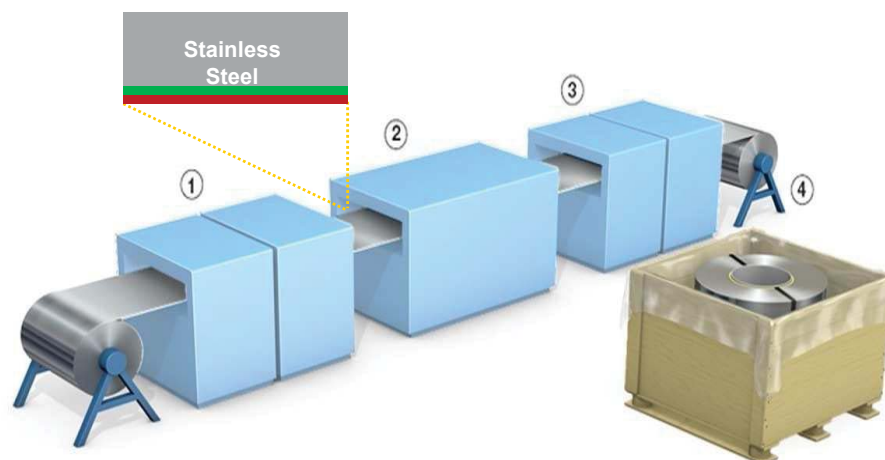
The new generation of materials deposit

Sandvik Advanced Coating Technology



Sandvik coil coating Solution

NANOTECHNOLOGY READY FOR MASSPRODUCTION



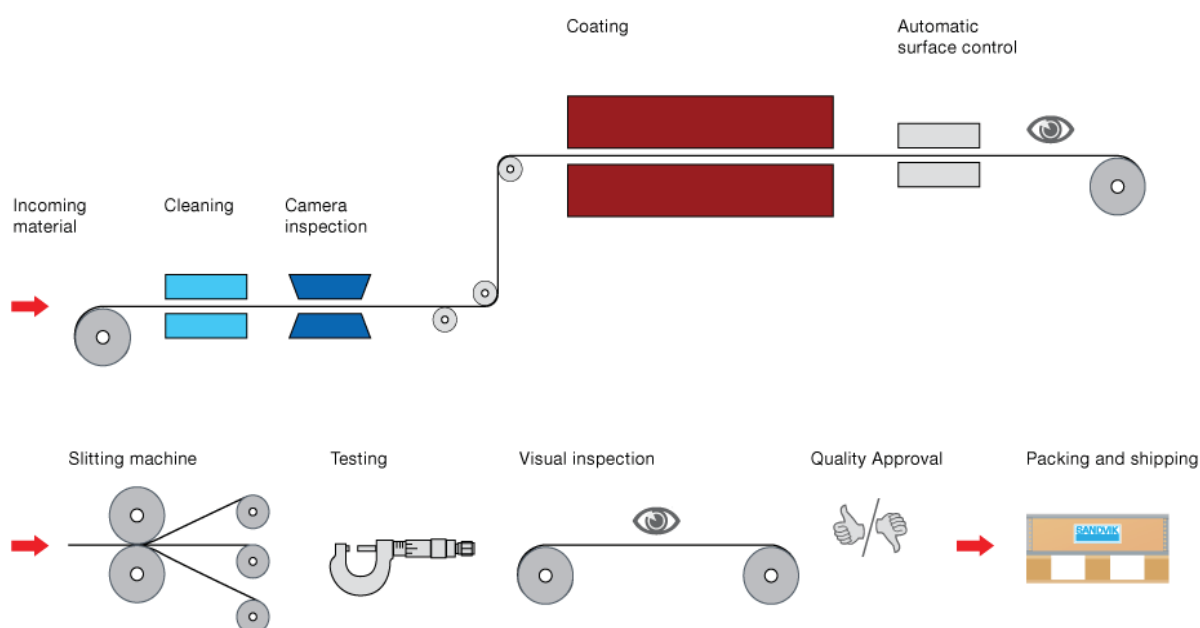
1. Cleaning/inspection
2. Coating
3. In-line coating thickness measurement
4. Testing, slitting and packaging

Sandvik Materials Technology
SANDVIK PROPERTY

13



SANDVIK Advanced Coating Technology (SACT)

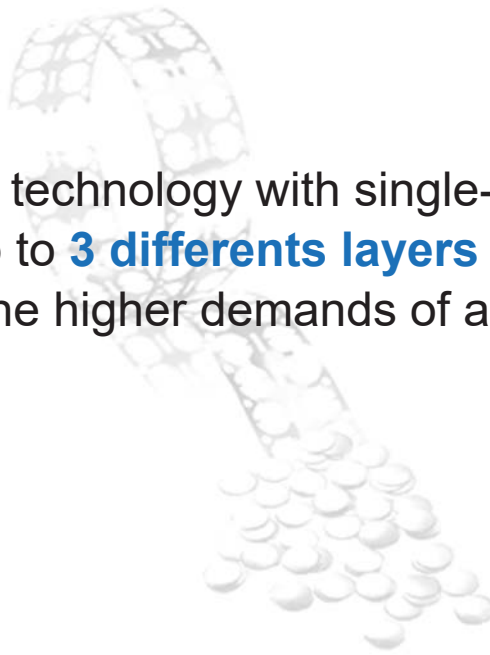


Sandvik Materials Technology

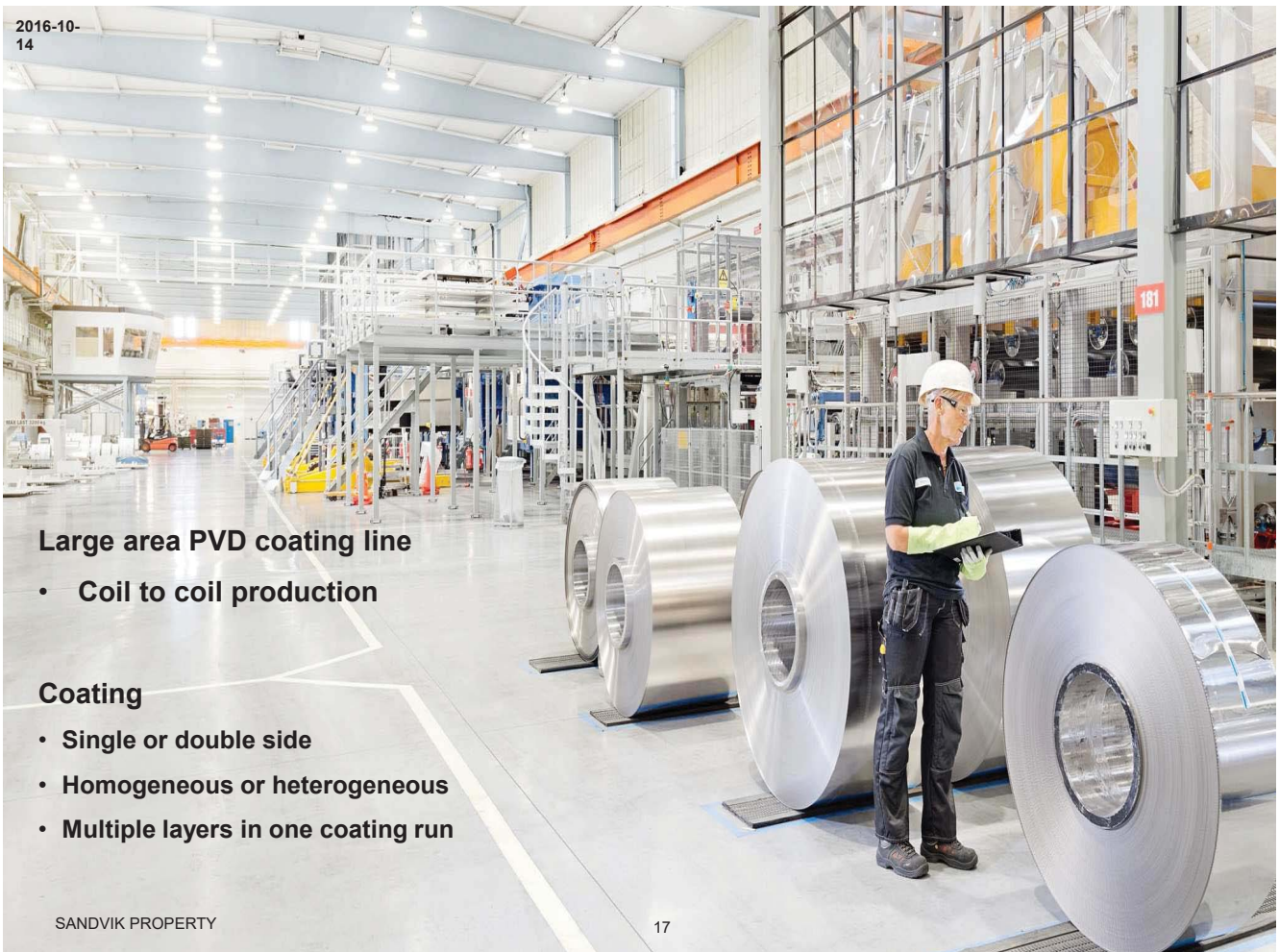


Sandvik offer definition

“A new coating technology with single- or double-sided layers up to **3 different layers in line**. The product meet the higher demands of any kinds of applications.



Sandvik Materials Technology



Sandvik Materials Technology

Surface Technology Products



Production line 2

Sandvik Materials Technology



Full integrated process



Cleaning



Coating



Slitting

Sandvik Materials Technology





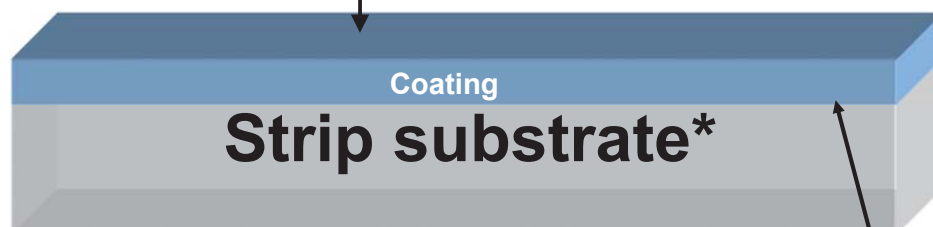
Why Sandvik Coating Technology ?

Sandvik Materials Technology



The product concept

Surface properties :



Base properties :
Strength
Formability
Physical properties

Excellent adhesion:
Allows severe forming
of the coated strip

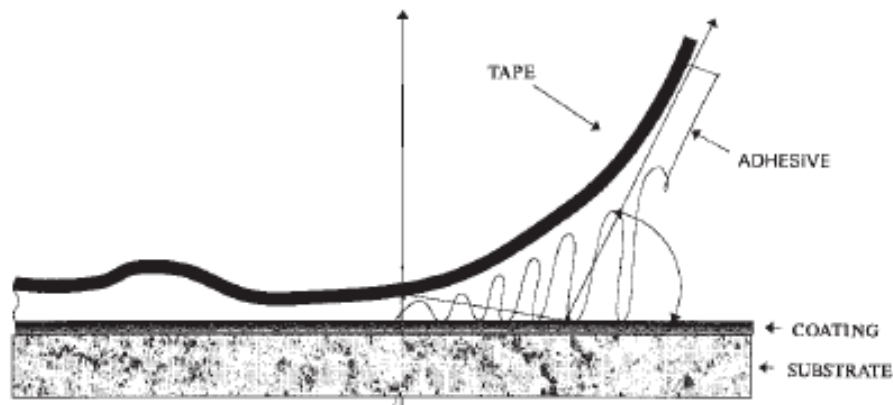
***Stainless steel or any metallic substrate material can be used**

Sandvik Materials Technology



← Adhesion properties

- Excellent adhesion properties
 - ✓ A specific high-strength adhesion test has shown that the Sandvik processed material has excellent adhesion properties

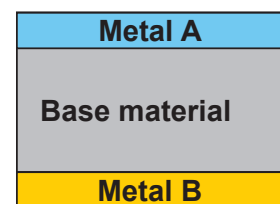
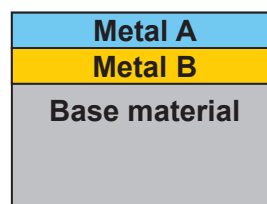
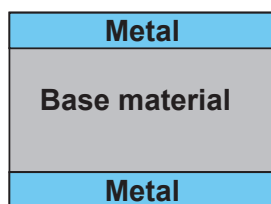
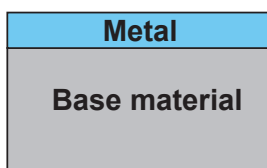


Sandvik Materials Technology



Product Flexibility

Coating options:



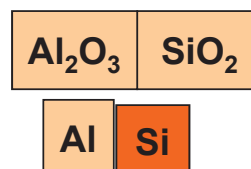
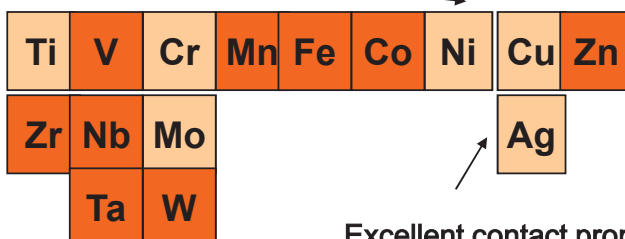
Single-sided
(standard)

Double-sided

Multi-layer

Differentiated

Wear resistance, good contact properties, corrosion resistance



Solderability, soft contact



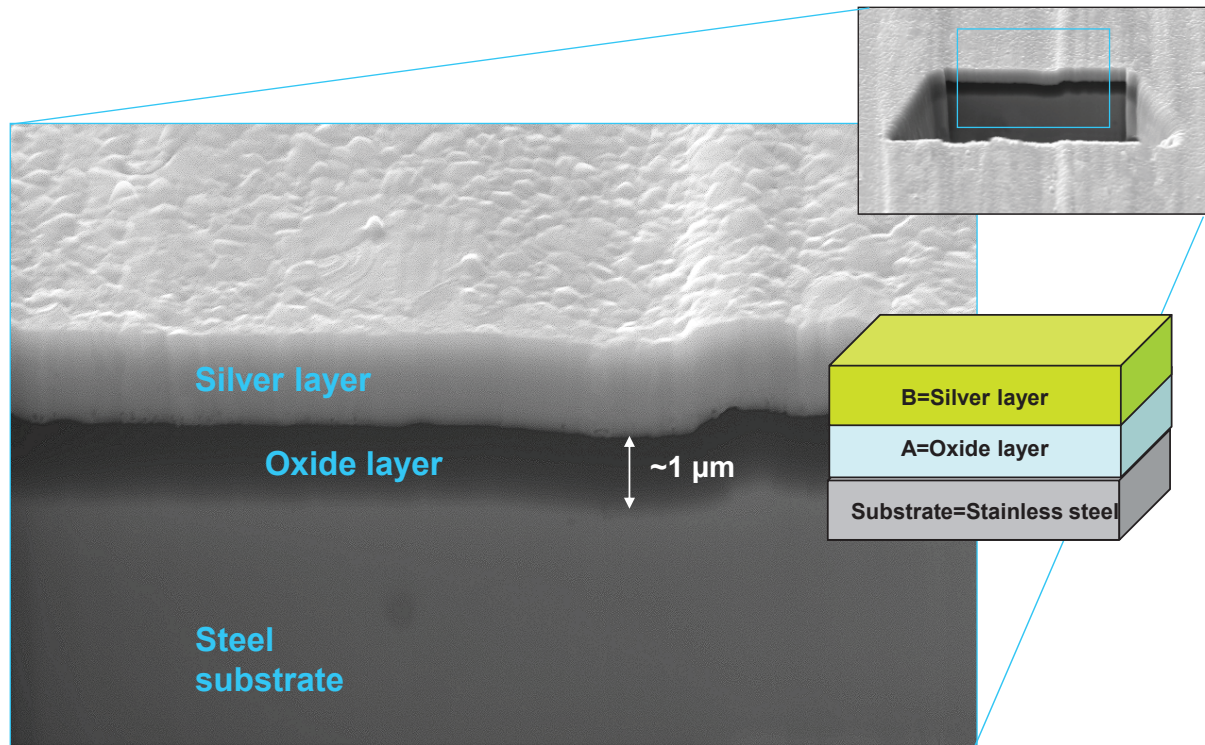
Excellent contact properties, soft contact



Sandvik Materials Technology



Oxide-metal multi layer



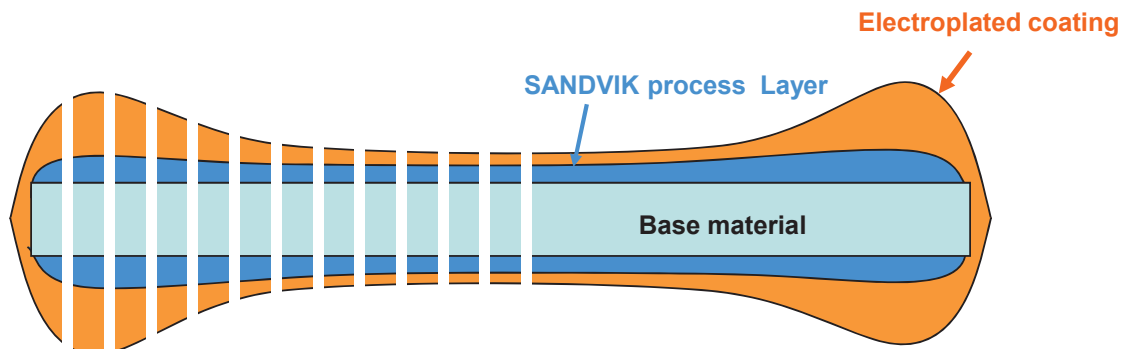
Sandvik Materials Technology

FIB-SEM



Dimensions

- Sandvik Advanced Coatings Technology offers more dimensional freedom
 - ✓ Uniform and fully covering layers
 - ✓ Layers free from dog-bone effect
 - ✓ Less adjustments when changing coils in production
 - ✓ Makes it possible coat strip before stamping large parts
 - ✓ Coating widths up to 700 mm

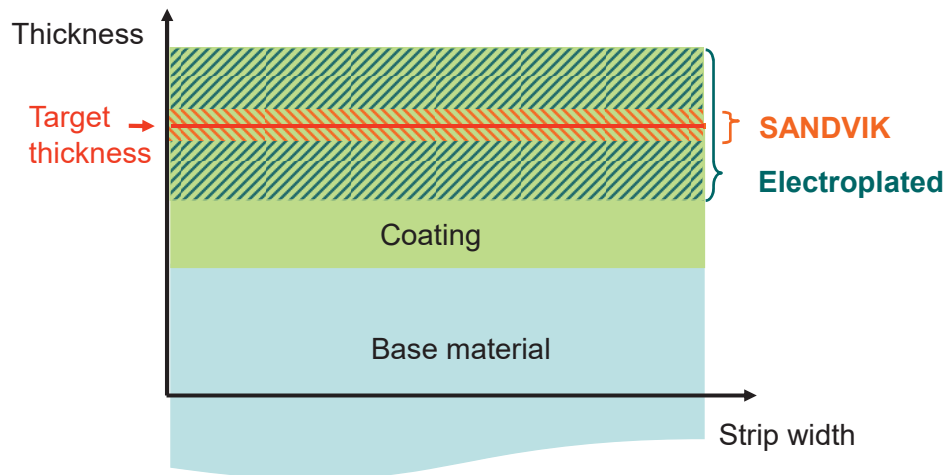


Sandvik Materials Technology



Coating thickness control

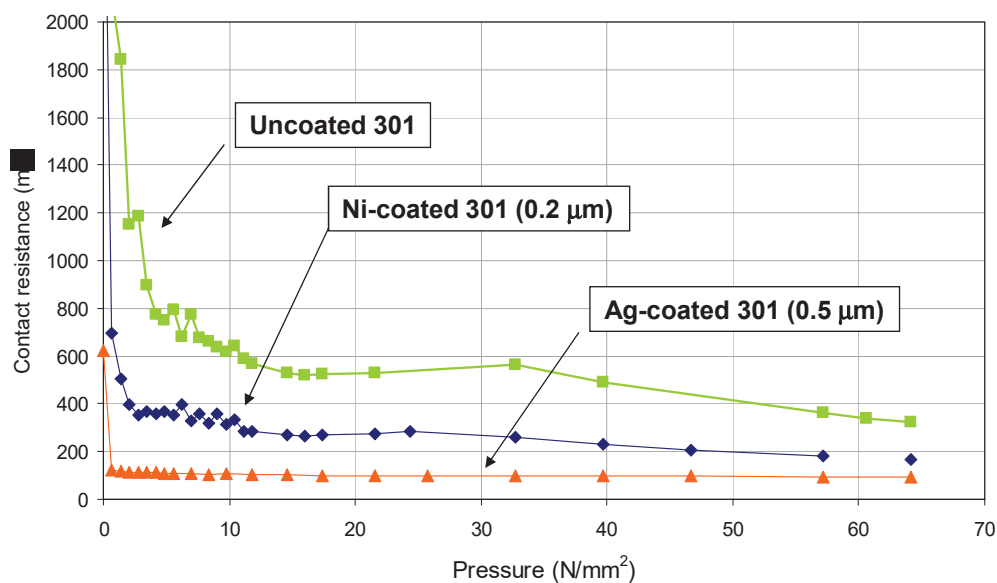
- Sandvik process **thickness variation max $\pm 10\%$** , **along** and **across** strip, from coil to coil, electroplated materials up to $\pm 50\%$ thickness variation
- Tight thickness control from 50 nm coating thicknesses



Sandvik Materials Technology



Improved surface conductivity



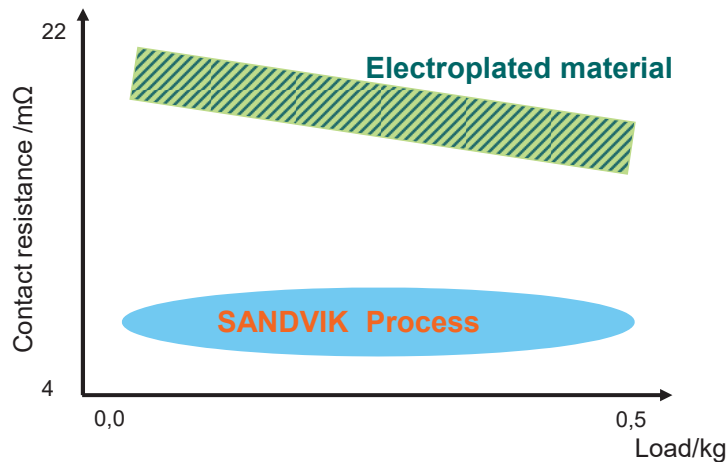
- Electrical properties can be tuned through the deposition of various contact coatings
- Decreases contact resistance and improves contact stability

Sandvik Materials Technology



Improved surface conductivity

- Sandvik Advanced Coating Technology results in high-purity coated layers with excellent adhesion



EXAMPLE:

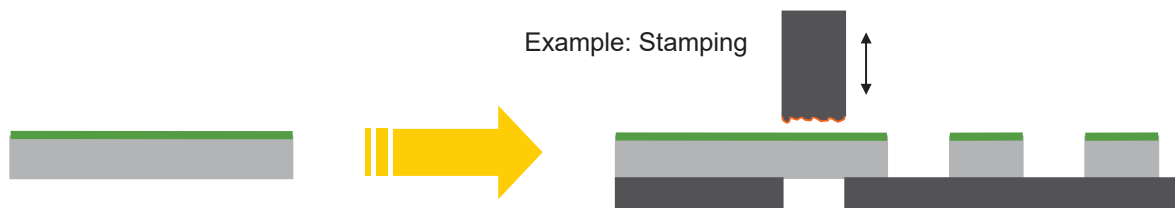
Sandvik Santronic™ AISI 301 Ni-coated materials for tactile dome applications show up to 50% lower contact resistance than corresponding electroplated material

Sandvik Materials Technology



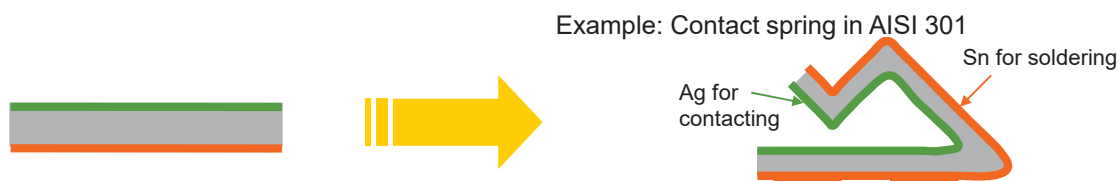
Production Flexibility at customer

Sandvik process gives value for you and your customers



- ✓ Single-sided coating standard

- ✓ Up to 50% lower tool-wear rate for single-sided Ni coating compared to double-sided



- ✓ Different coatings on each side

- ✓ Tailor-made properties from one single supplier

Sandvik Materials Technology





Zero-emission, sustainable power



Sandvik Sanergy™ pre-coated strip steel for fuel cells



2016-10-14

Sandvik Sanergy LT for PEFC

- Integrated product of substrate and coating
 - Good corrosion resistance
 - Low contact resistance (ICR)
 - Prevents formation of oxide scale on SS
 - Good formability / coating adhesion
- Sandvik Sanergy™ LT
 - Substrate
 - 304L, 316L or Ti
 - Coating
 - Graphite-like carbon (GLC)
 - Single side or double side coating

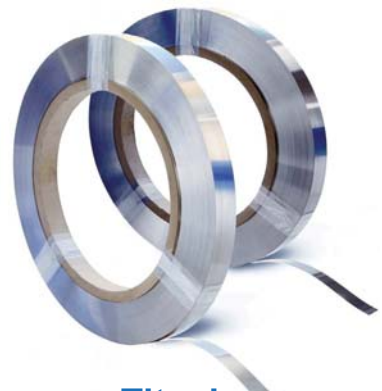


Sandvik Coated Material approvals

- Coating adhesion
 - ✓ Tested and approved according to ASTM D3359
- Customerized testing
- Environmental friendly process
 - ✓ No waste and no waste handling. All residual material is 100 % recycled. Complies with EU directive 2002/95/EC.

Forms of supply

- Strip thickness: 0.04 – 0.8 mm
- Slitting
 - ✓ Width: 6 – 800 mm
 - ✓ High demand on slitted edges
- Coil inner diameter: 250, 300 or 400 mm
- Coating possible on:



Copper, Aluminium, Brass, Stainless Steel, Bronze, Titanium.

Sandvik Material Technology

GREEN FACTS

Surface treatment methods

Differences in VOC emissions

Sandvik coating process	0.25 g/m ²	
Organic coating of parts water-bourne lacquers/coating	5-20 g/m ²	21-83 times more than the Sandvik coating process
Coil coating	30 g/m ²	125 times more than the Sandvik coating process
Organic coating of parts water-bourne lacquers/coatings	50-80 g/m ²	208-333 times more than the Sandvik coating process

Sandvik process vs Electrolytic plating

Water consumption



Sandvik process vs Electrolytic plating

Environmental impact

		Sandvik Process	Electrolytic Plating
	Emissions from pre-treatment	None	Acid vapour
	Waste	None (only pure metal remains which is fully recyclable)	Spent process baths, metal hydroxide sludge, metal containing concentrate from exchangers, evaporators etc.
	Waste water	0.16 l/m²	19-38 times more than Sandvik Santronic, with a content of base and coating metals, comp-lexing agents and other organic substances.



Jean-Marc STAERCK

CEM - Revêtement sur aciers inoxydables – session 2

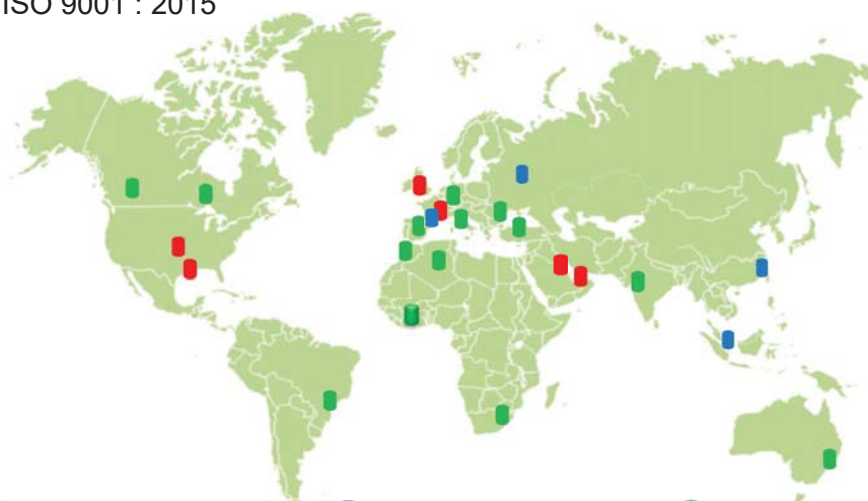
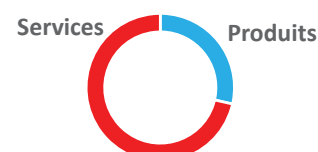
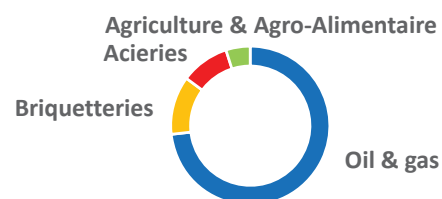
15 Juin 2021

1



Quelques données ...

- CA : 2019 : 30 M€
- 110 employés (2019)
- 24 machines laser
- ISO 9001 : 2015



Jean-Marc STAERCK

CEM - Revêtement sur aciers inoxydables – session 2

15 Juin 2021

2



- **Fabrication de carbure: Spherotène®**

Technologie Creuset Froid et plasma :

→ 2800-3000 Hv Carbures de tungstène sphérique de 20 à 2400 µm

- **Produits anti-usure:**

Technopowders® : poudres pour PTA et projections

Technolase® : poudres pour Laser

Technodur®, Technosphère® : Cordons, Fils fourrés, Electrodes

- **Services:**

Rechargement manuel sur site et en atelier

Technocasting® (procédé de surmoulage carbure)

Dépôt laser DED Lasercarb®

Pièces en carbures cémentés

Pièces d'usure sur catalogue et sur plan

Rectification

Usinage



Jean-Marc STAERCK

CEM - Revêtement sur aciers inoxydables – session 2

15 Juin 2021

3



Sommaire

1. Rappel : principe du rechargement laser DED
2. Spécificités
3. Les aciers Duplex : définition et classification
4. Soudabilité et précautions opératoires
5. Stratégie de rechargement laser des aciers duplex
6. Résultats de tests et analyses métallurgiques
7. Rechargement à grande vitesse
8. Applications industrielles
9. Autres applications sur inox austénitiques et amagnétiques
10. Conclusion



Jean-Marc STAERCK

CEM - Revêtement sur aciers inoxydables – session 2

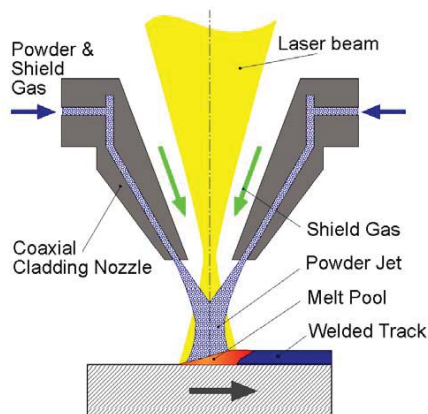
15 Juin 2021

4



POUDRES UTILISEES :

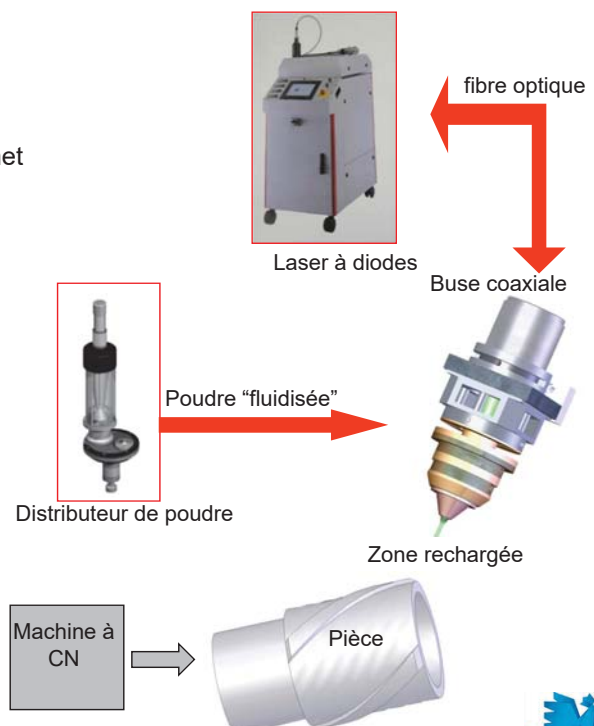
- TECHNOLASE : poudres de carbure de tungstène fondu sphériques (3000 HV) + matrice métallique Ni Cr
- Bases Cobalt : Stellite® grades 6, 12, 21,...
- Superalliages Nickel : Inconel 718, Inconel 625, Hastelloy C276...
- Bases fer : aciers inox 316L, 420C, 430...etc.



L'énergie du faisceau laser fond la poudre injectée coaxialement dans le faisceau ainsi que la surface du substrat, assurant ainsi une parfaite liaison métallurgique entre les deux.

1. Principe du rechargement Laser

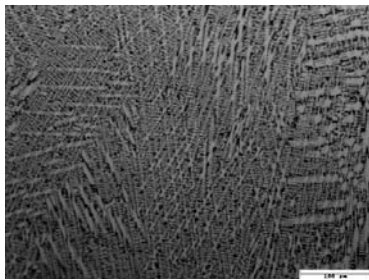
- Faisceau laser transmis par fibre optique
- Poudre transportée vers la buse sous gaz argon
- Buse coaxiale garantit une interaction homogène et permet des rechargements multidirectionnels.
- Machine CN multiaxes (ou Robot) apporte précision et reproductibilité



- Épaisseur par couche : ~0,2mm à ~2mm
- Apport d'énergie contrôlé
- Faible dilution avec le métal de base <5%
- Dépôt dense
- Z.A.T limitée : typ. 0,25 x épaisseur de dépôt
- Liaison métallurgique



Stellite ® 6 sur 316L, 3mm : Excellente liaison, interface avec faible dilution, absence de défaut



Échantillons plats en acier, pliés après rechargement : INCONEL 625 (à gauche) et WC/NiCr (à droite)

3. Les Aciers Duplex : Définition

• Définition :

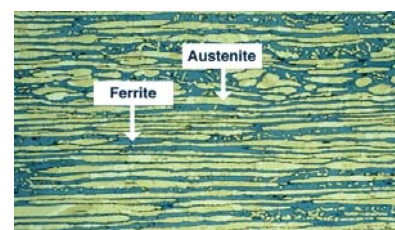
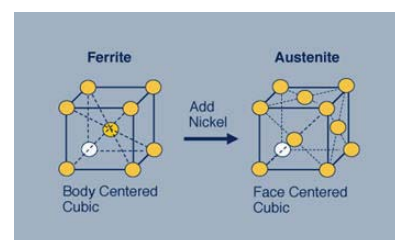
Aciers inox qui par composition chimique et traitement thermique ont une structure austéno –ferritique.
Le taux de ferrite α varie entre 40 et 60 %

Composition:

- Ni équivalent : $Ni_{eq} < 8-10$
 $Ni_{eq} = \%Ni + 30x\%C + 0,5 x\% Mn (+25x\%N)$
 éléments Gammagènes : étendent le domaine austénitique γ
 Ni_{eq} plus faible que pour les aciers austénitiques
- Cr équivalent : $Cr_{eq} > 20$ (note : inox débute à 12%Cr)
 $Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5x \%Si + 0,5x\%Nb (+ 5x\%V + 3x\%Al)$
 Éléments Alphagènes : étendent le domaine ferritique α
- $Ni_{eq} = 0,5xCr_{eq} - 2$

Traitement thermique :

- Austénitisation à température : 1000-1150 °C
 (coexistence ferrite delta et austénite)
- Refroidissement rapide (hypertrempe)



3. Les Aciers Duplex : Caractéristiques

Caractéristiques :

Excellente résistance à la corrosion intergranulaire et par piqûration.

PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) plus élevé que les aciers austénitiques γ

$PREN = \%Cr + 3.3x(\%Mo + 0.5x\%W) + 16x\%N$ (jusqu'à 30% N suivant les formules)

Grade	PREN
Ferritique (ex : 430)	16-18
Austénitique (ex : 316L)	28/30
Duplex (ex : 2205)	34/35
Super Duplex (ex: 2507)	> 40
Hyper Duplex (S32707)	> 50

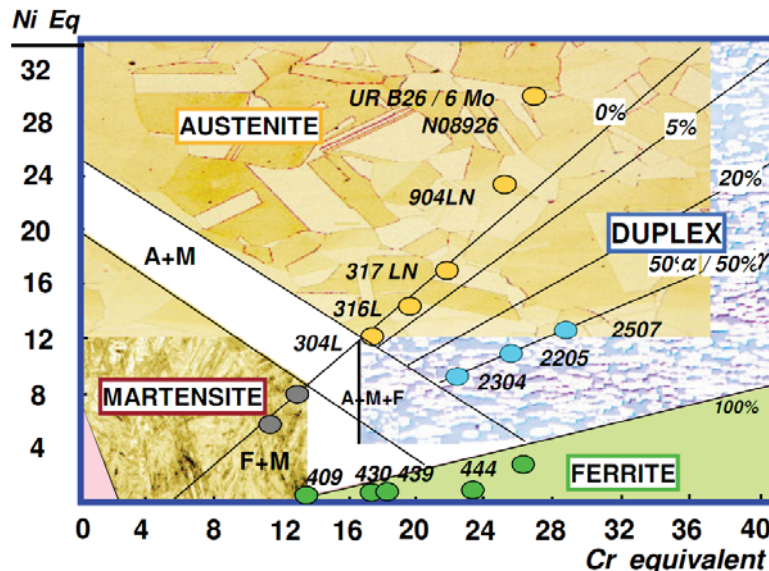
Propriétés mécaniques plus élevées que les aciers austénitiques γ

3. Les Aciers Duplex : Classement

LAMINATED DUPLEX STEELS											CAST DUPLEX STEELS										
Grade	N° UNS	N° EN	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W	Grade	N° UNS	N° EN	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
First generation duplex grade																					
S29	S32900	1.4460	0,08	23,0–28,0	2,5–5,0	1,0–2,0	–	1,00	–	–											
S31500	1.4424	0,03	18,0–19,0	4,3–5,2	2,5–3,0	0,05–0,1	–	–	–	–											
S32404		0,04	20,5–22,5	5,5–6,5	2,0–3,0	0,20	2,00	1,0–2,0	–	–											
Second generation duplex grade																					
Standard PREN : 34/35																					
S32003		0,03	19,5–22,5	3,0–4,0	1,5–2,0	0,14–0,20	2,00	–	–	–											
2205	S31803	1.4462	0,03	21,0–23,0	4,5–6,5	2,5–3,5	0,08–0,20	2,00	–	–											
2205	S32205	1.4462	0,03	22,0–23,0	4,5–6,5	3,0–3,5	0,14–0,20	2,00	–	–	CD3MN Grade 4A Cast 2205	J92205		0,03	21,0–23,5	4,5–6,5	2,5–3,5	0,10–0,30	1,50	–	–
25 % Cr																					
S31200		0,03	24,0–26,0	5,5–6,5	1,2–2,0	0,14–0,20	2,00	–	–	–	CD4MCu Grade 1A	J93370		0,04	24,5–26,5	4,75–6,0	1,75–2,25	–	1,00	2,75–3,25	–
S31260		0,03	24,0–26,0	5,5–7,5	2,5–3,5	0,10–0,30	1,00	0,2–0,8	0,1–0,5	–	CD4MCuN Grade 1B	J93372		0,04	24,5–26,5	4,7–6,0	1,7–2,3	0,10–0,25	1,00	2,7–3,3	–
S32506		0,03	24,0–26,0	5,5–7,2	3,0–3,5	0,08–0,20	1,00	–	0,05–0,30	–	CD3MCuN Grade 1C	J93373		0,03	24,0–26,7	5,6–6,7	2,9–3,8	0,22–0,33	1,20	1,4–1,9	–
S32520	1.4507	0,03	24,0–26,0	5,5–8,0	3,0–4,0	0,20–0,35	1,50	0,5–2,0	–	–	CD6MN Grade 2A	J93345		0,08	22,5–25,5	8,0–11,0	3,0–4,5	0,10–0,30	1,00	–	–
255	S32550	1.4507	0,04	24,0–27,0	4,5–6,5	2,9–3,9	0,10–0,25	1,50	1,5–2,5	–	CD6MN Grade 3A	J93371		0,06	24,0–27,0	4,0–6,0	1,75–2,5	0,15–0,25	1,00	–	–
Lean : low Ni + Mo content PREN : 32/34																					
S32001	1.4482	0,03	19,5–21,5	1,0–3,0	0,6	0,05–0,17	4,0–6,0	–	–	–											
S32101	1.4162	0,04	21,0–22,0	1,35–1,7	0,1–0,8	0,20–0,25	4,0–6,0	0,1–0,8	–	–											
S32202	1.4062	0,03	21,5–24,0	1,0–2,8	0,45	0,18–0,26	2,00	–	–	–											
S82011		0,03	20,5–23,5	1,0–2,0	0,1–1,0	0,15–0,27	2,0–3,0	0,50	–	–											
2304	S32304	1.4362	0,03	21,5–24,5	3,0–5,5	0,05–0,6	0,05–0,20	2,50	0,05–0,60	–											
		1.4655	0,03	22,0–24,0	3,5–5,5	0,1–0,6	0,05–0,20	2,00	1,0–3,0	–											
Superduplex : Higher Mo+W reduce intergranular precipitation sensitivity PREN >40																					
2507	S32750	1.4410	0,03	24,0–26,0	6,0–8,0	3,0–5,0	0,24–0,32	1,20	0,50	–	CD3MN Grade 5A Cast 2507	J93404	1.4463	0,03	24,0–26,0	6,0–8,0	4,0–5,0	0,10–0,30	1,50	–	–
	S32760	1.4501	0,03	24,0–26,0	6,0–8,0	3,0–4,0	0,20–0,30	1,00	0,5–1,0	0,5–1,0	CD3MWCu N Grade 6A	J93380		0,03	24,0–26,0	6,5–8,5	3,0–4,0	0,20–0,30	1,00	0,5–1,0	0,5–1,0
	S32808		0,03	27,0–27,9	7,0–8,2	0,8–1,2	0,30–0,40	1,10	–	2,1–2,5											
	S32906		0,03	28,0–30,0	5,8–7,5	1,5–2,6	0,30–0,40	0,80–1,5	0,80	–											
	S32950		0,03	26,0–29,0	3,5–5,2	1,0–2,5	0,15–0,35	2,00	–	–											
	S39274		0,03	24,0–26,0	6,8–8,0	2,5–3,5	0,24–0,32	1,00	0,2–0,8	1,5–2,5											
	S39277		0,025	24,0–26,0	6,5–8,0	3,0–4,0	0,23–0,33	0,800	1,2–2,0	0,8–1,2											
		1.4477	0,03	28,0–30,0	5,8–7,5	1,5–2,6	0,30–0,40	0,80–1,50	≤0,8	–											
Hyperduplex PREN >50																					
	S32707		0,03	26,0–29,0	5,5–9,5	4,0–5,0	0,30–0,50	1,50	1,00	–											
	S33287		0,03	29,0–33,0	6,0–9,0	3,0–5,0	0,40–0,60	1,50	1,00	–											

- En rechargement / soudage : vitesses de refroidissement rapides

Utilisation du diagramme de Schaeffler



4. Les Aciers Duplex : Précautions opératoires

- Soudage/rechargement de Duplex: → problème de ZAT

Forte énergie + refroidissement lent :

- Précipitation de phase σ à hautes températures (500-900°C) (σ = FeCr)
- Précipitation de phase α' entre 300-550°C (475°C transformation) ou même de carbures et nitrures si maintien prolongé (Décomposition spinodale de α en α' (alternance de zone pauvre et riche en Cr)

- Conséquences :

Perte de résistance à la corrosion :

PREN plus faible en présence de phases σ et α'

Réduction de la ténacité :

Phases σ fragiles

Duretés plus élevées :

Augmentation de dureté à partir de

5% de phase σ

Mais la ténacité est réduite bien avant (1-2 % σ)

α' : duretés plus élevées

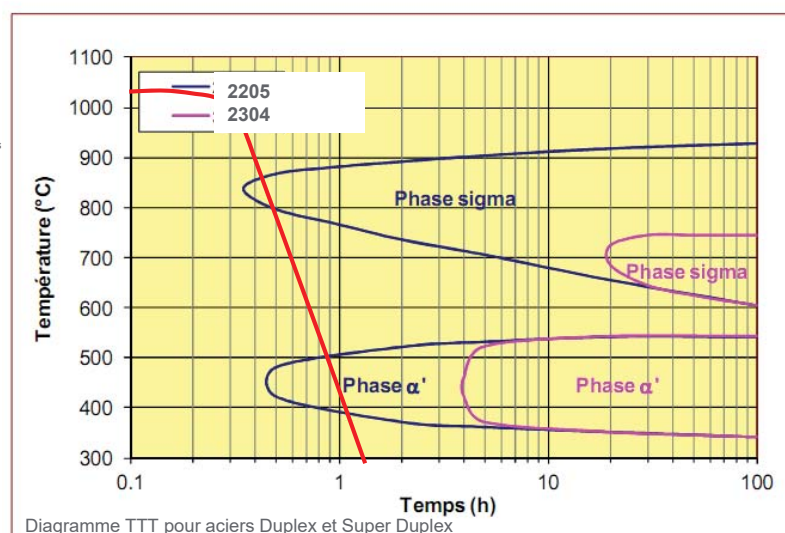
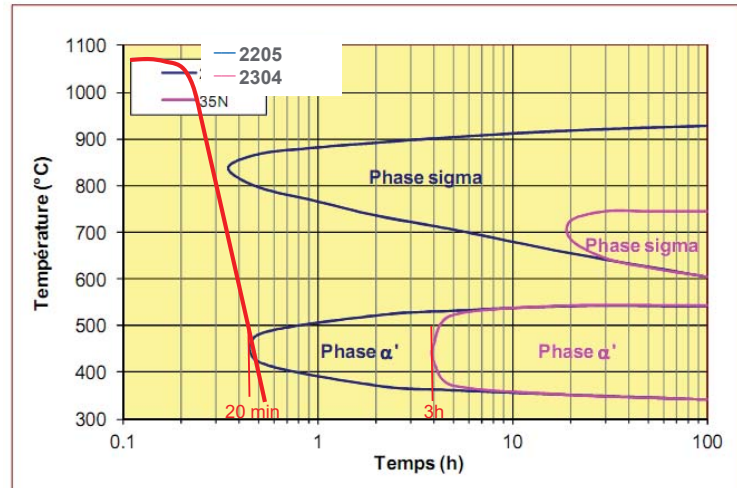


Diagramme TTT pour aciers Duplex et Super Duplex

Règles générales:

- Réduction de la température de préchauffage
- Faible apport d'énergie
- Cycle thermique rapide



Puisque selon le diagramme TTT :

Les paramètres de soudage doivent s'attacher à réduire le temps dans la zone entre 500-800°C

et

Contrôler / minimiser l'apport d'énergie



Jean-Marc STAERCK

CEM - Revêtement sur aciers inoxydables – session 2

15 Juin 2021

13



6. Résultats de tests et analyses métallurgiques

• Tests : influence de la température de préchauffage sur la microstructure

- Technolase 40S400 (60% WC + 40% NiCr) sur Duplex 2205
- Température de préchauffage : ambiante, 100 °C, 200°C, 300°C

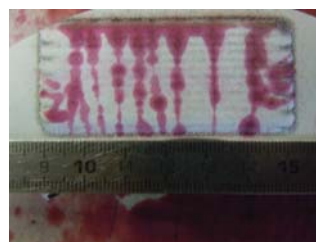
• Analyses :

- ressuage
- Micro-duretés
- Métallographies

• Ressuage :



20°C



100 °C



210°C



350°C

Ressuage acceptable (minimum de fissuration tolérée) pour un minimum de préchauffage 200 °C



Jean-Marc STAERCK

CEM - Revêtement sur aciers inoxydables – session 2

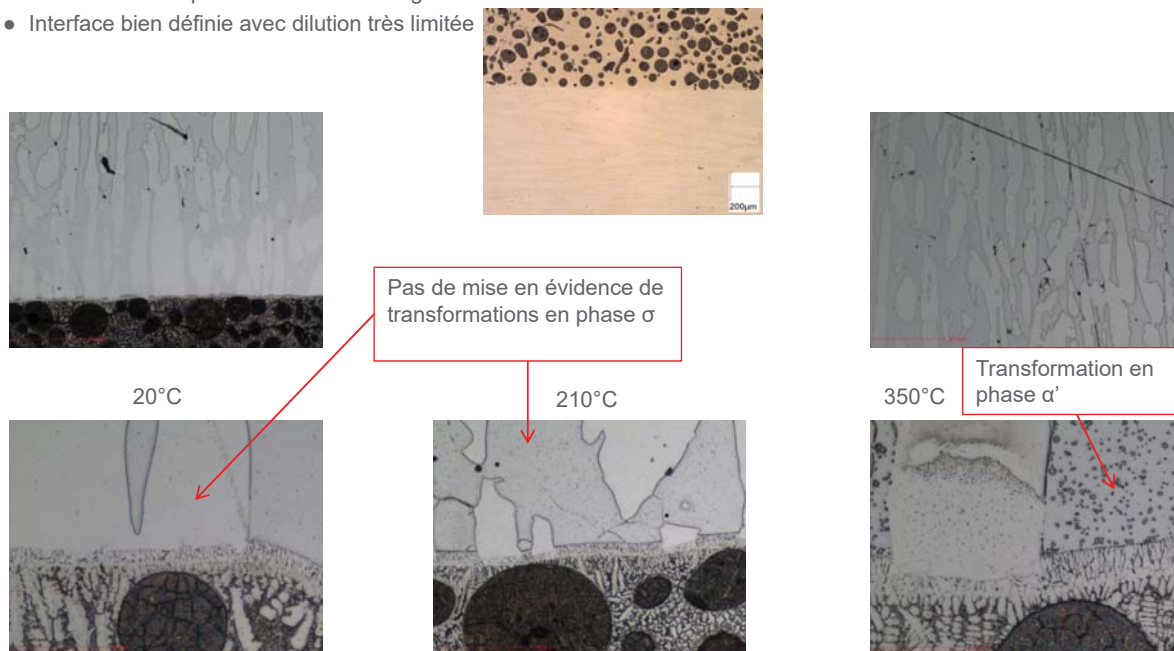
15 Juin 2021

14

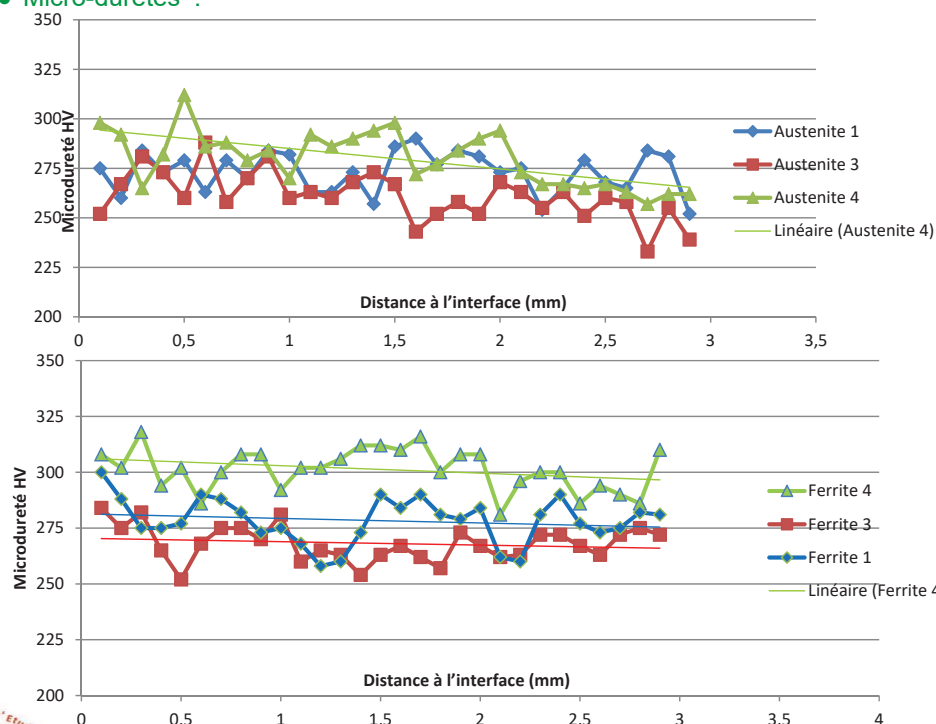


Analyses métallographiques :

- Structure des dépôts de carbure de tungstène dans une matrice NiCr
- Interface bien définie avec dilution très limitée



Micro-duretés :



Tests :
1 = t^{re} ambiante
3 = 210°C
4 = 350°C

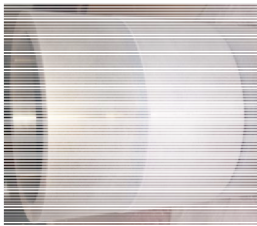
Dépôts d'inox AISI 420 / 431 sur acier super Duplex



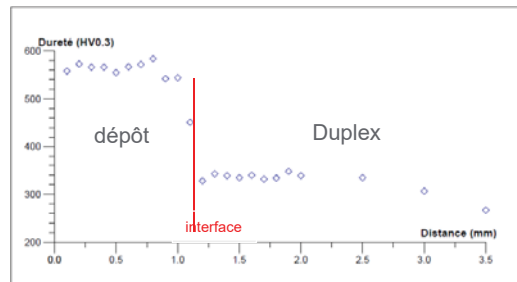
Bague rechargée



Coupe du dépôt avec zone de dilution



Bague rectifiée



Micro-dureté moyenne = 560HV
Dureté = 52 HRC

6. Résultats de tests et analyses métallurgiques

Test :

Recherche d'un compromis entre température de préchauffage pour dépose Stellite 6 sans fissures et zone affectée thermiquement du Duplex

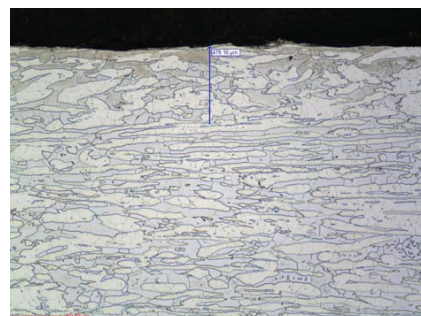
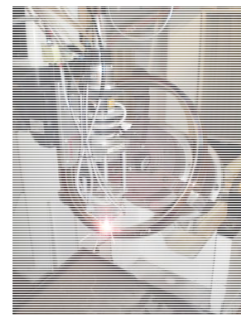
Rechargement de bagues de grand diamètre : ID 461 OD500

Conditions opératoires :

- Préchauffage : 350 °C
- Vitesse soudage : 1900 mm/min

Résultats:

- Dépôt Stellite 6 épaisseur 3 mm
- ZAT épaisseur 0,5 mm
- Abattement des propriétés mécaniques acceptables



Stellite 6: vitesse de rechargement 35 m/min – pas de préchauffe



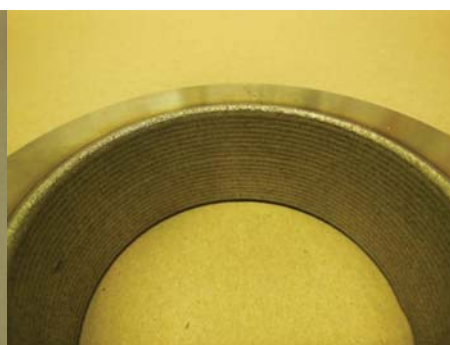
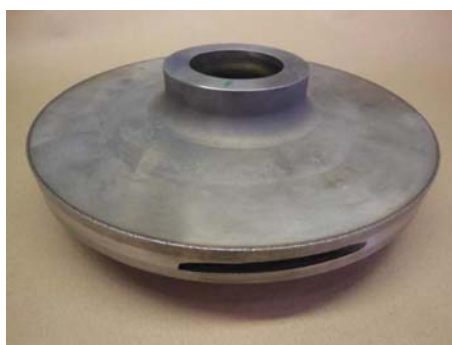
Dia avant rechargement	Dia après rechargement	Dia rectifié	Ra dépôt	Dureté
125	125,6 ^{0/+0,1}	125,4	9 ^{+/- 2}	580 Hv0,3



8. Applications industrielles sur duplex

Dépôts de carbure de tungstène sur éléments de pompes à centrifugation sur acier super Duplex

Poudre TECHNOLASE 40S : 60%WC + 40%NiCr



Rechargement externe d'étage de compression et couvercle rechargée

Rechargement interne de bague

Épaisseur ~1,5mm

Couche lisse, peu de surépaisseur à rectifier

Excellente tenue à l'usure par abrasion / érosion

Dépôts d'inox AISI 420 / 431 sur étage de compression de pompe en super Duplex

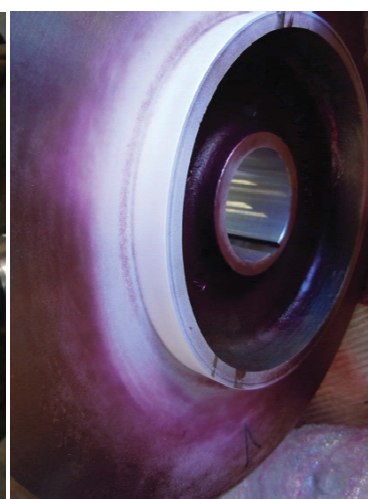
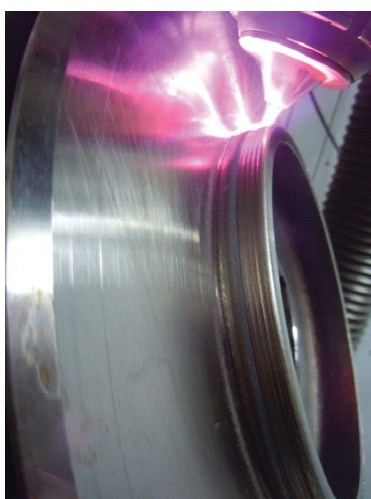


Épaisseur ~1,8mm brute, Couche lisse

1,2mm rectifiée,
peu de surépaisseur à rectifier

Ressuage blanc

Stellite 6 sur étages de pompe à centrifugation



Épaisseur ~2mm

Couche lisse, peu de surépaisseur à rectifier,
ressuage blanc

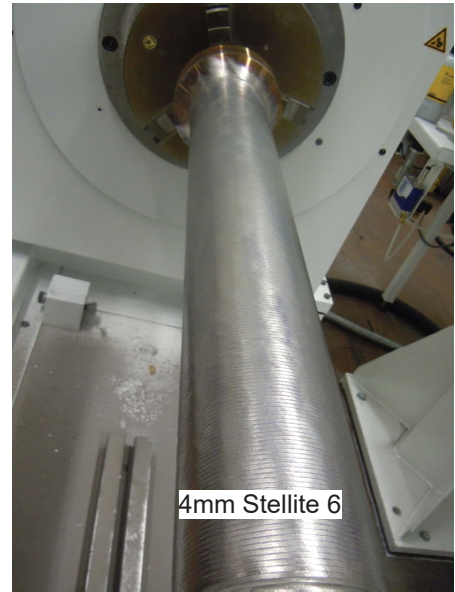
Excellente tenue en température, à l'usure et à la corrosion

- Stellite 6 sur inox austénitique

Piston 316L dia. 94 L 630



Siegles de vannes en 316L + 5mm Stellite 6



4mm Stellite 6

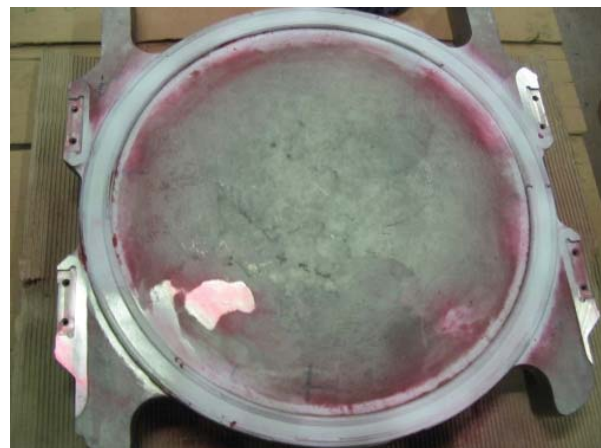


Piston dia 200 : 14 kg stellite 6 déposé

Réparation d'une vanne inox : rechargement Laser en inox 316L

Pièce issue de fonderie avec manque de matière sur piste extérieure

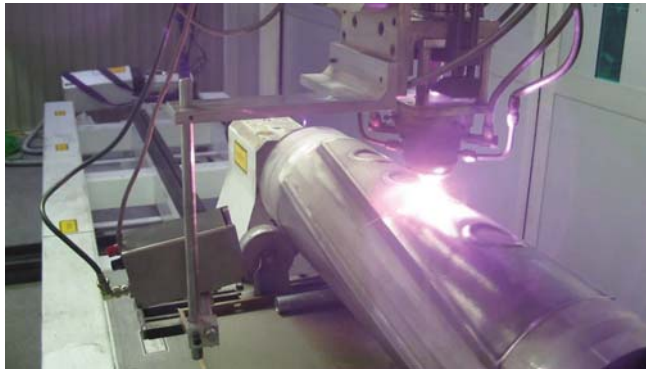
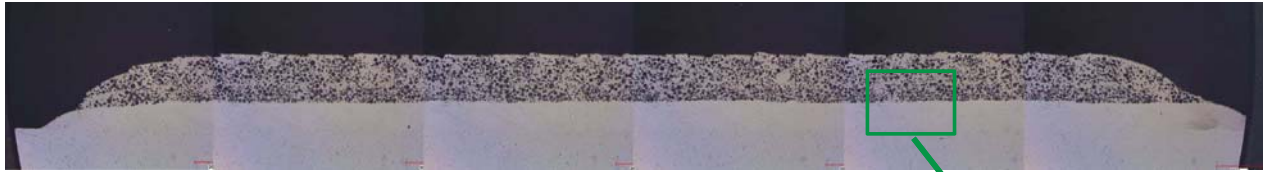
Épaisseur d'inox déposée = 5 à 10mm sur la périphérie de la pièce sans déformation



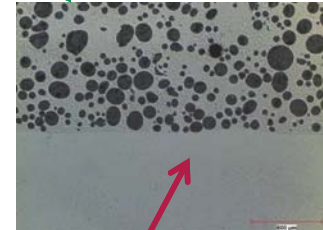
Inox amagnétique : Cr >15%, Mn 17%-20%, N 0,5%-0,6% , C <0,05%

Perméabilité magnétique < 1,005 PREN > = 27

Limite élastique : 140 ksi (965 MPa)



Outil en acier amagnétique rechargé avec
sous couche + 2 couches de Technolase
Épaisseur totale >3mm



Sous-couche
(Inconel 625)

10. Conclusion

Le rechargement laser DED par ses avantages intrinsèques permet de recharger des pièces en inox, Duplex et Super Duplex

Le contrôle très précis de l'apport d'énergie allié à une maîtrise des températures de préchauffage préservent au maximum la structure de base des aciers Duplex et Super Duplex.

Les matériaux d'apports variés, tels que :
carbure de tungstène dans des matrices NiCr,
inox 420/431
Stellites

confèrent aux pièces en inox Duplex des propriétés de résistance à l'usure, des duretés élevées et d'excellentes tenues en température et en frottement.

Le rechargement Lasercarb[®] permet également le traitement d'inox austénitiques et amagnétiques, en augmentant considérablement leur résistance à l'usure tout en préservant leurs caractéristiques mécaniques et amagnétiques

Réalisation par projection thermique de couches protectrices et fonctionnelles sur aciers inoxydables

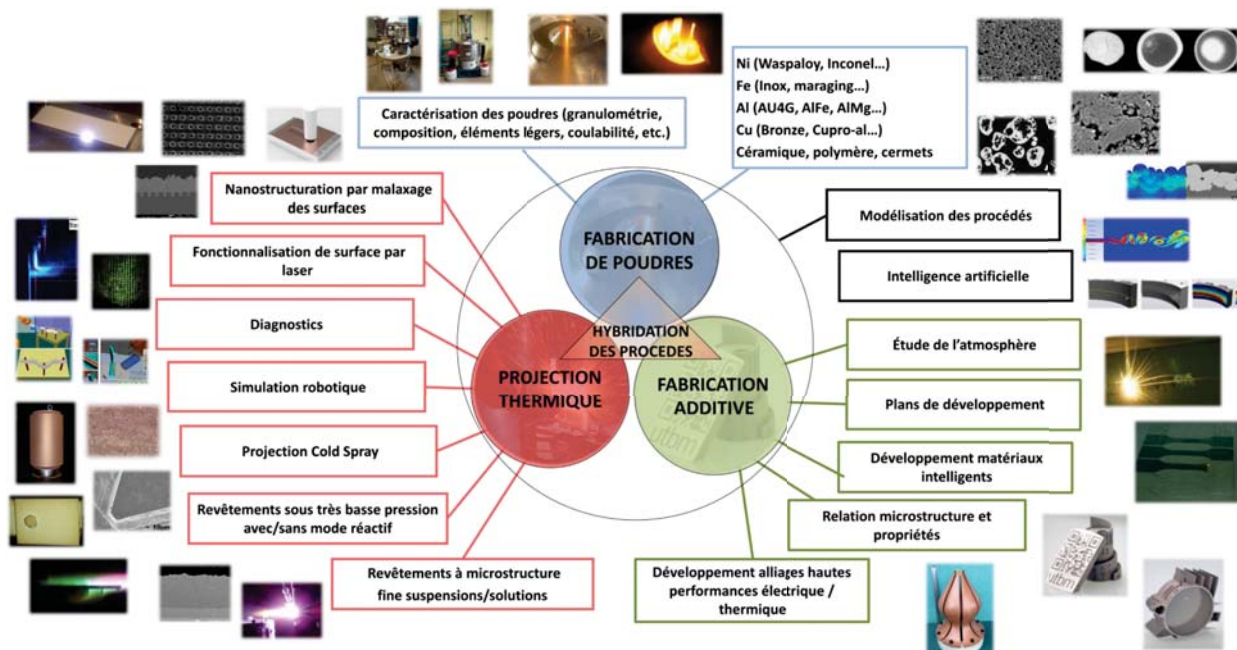
Journée technique du 15 juin 2021

Sommaire

2

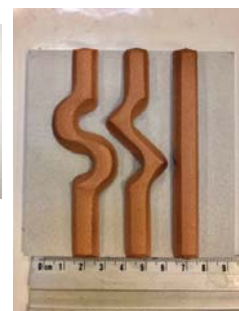
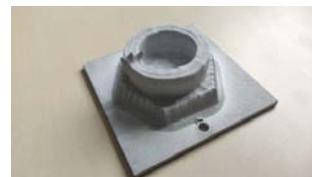
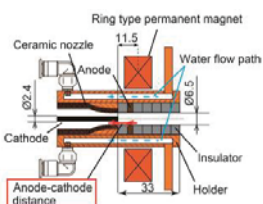
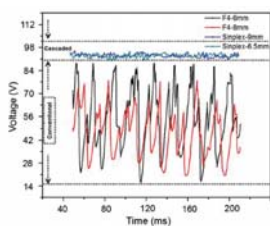
Journée technique du 15 juin 2021

- ICB-PMDM-LERMPS
- Projection thermique ?
- Procédés et Matériaux
- Couches protectrices et fonctionnelles
sur aciers inoxydables



➤ Développements actuels :

- préparation de surfaces avant projection par texturation laser
- mise en forme par projection thermique : Cold Spray
- torche plasma à cascades
- simulation et optimisation des trajectoires
- modélisation des procédés
- SLM cuivre avec laser vert



Projection thermique ?

Projection thermique ?

- **terme** générique appliqué à un groupe de procédés **d'application de revêtements métalliques ou non métalliques**
- la **source énergétique** est utilisée pour **chauffer un matériau** jusqu'à un état **fondue ou semi fondue**
- le matériau est accéléré et propulsé vers un substrat où il forme le revêtement



Principe de la projection thermique

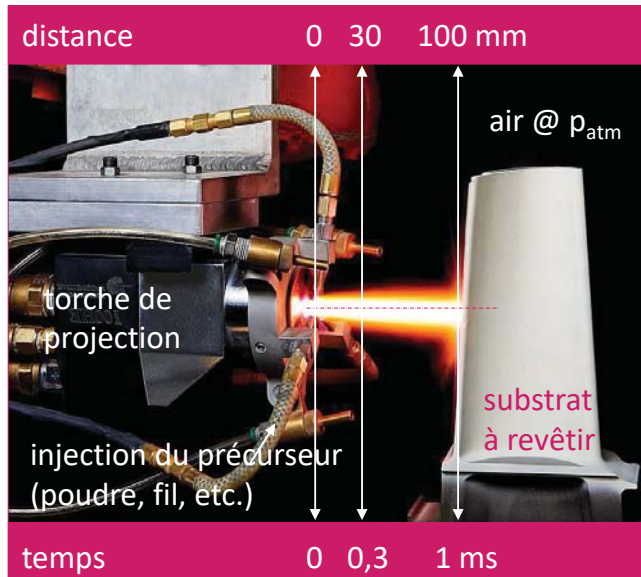
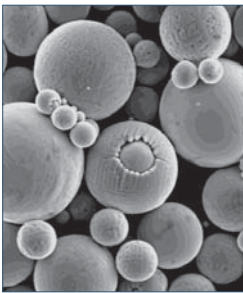
7

Journée technique du 15 juin 2021

- durée d'écrasement : 1 μ s
- durée de solidification : 2 à 5 μ s ($\sim 10^6$ K.s⁻¹)
- durée avant l'impact d'une particule au même endroit : 1 ms

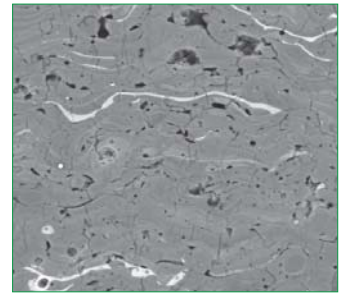
précurseur micrométrique

- fusion congruente
- $T_{\text{vap.}} = T_{\text{fusion}} + 200$



dépôt à structure micrométrique

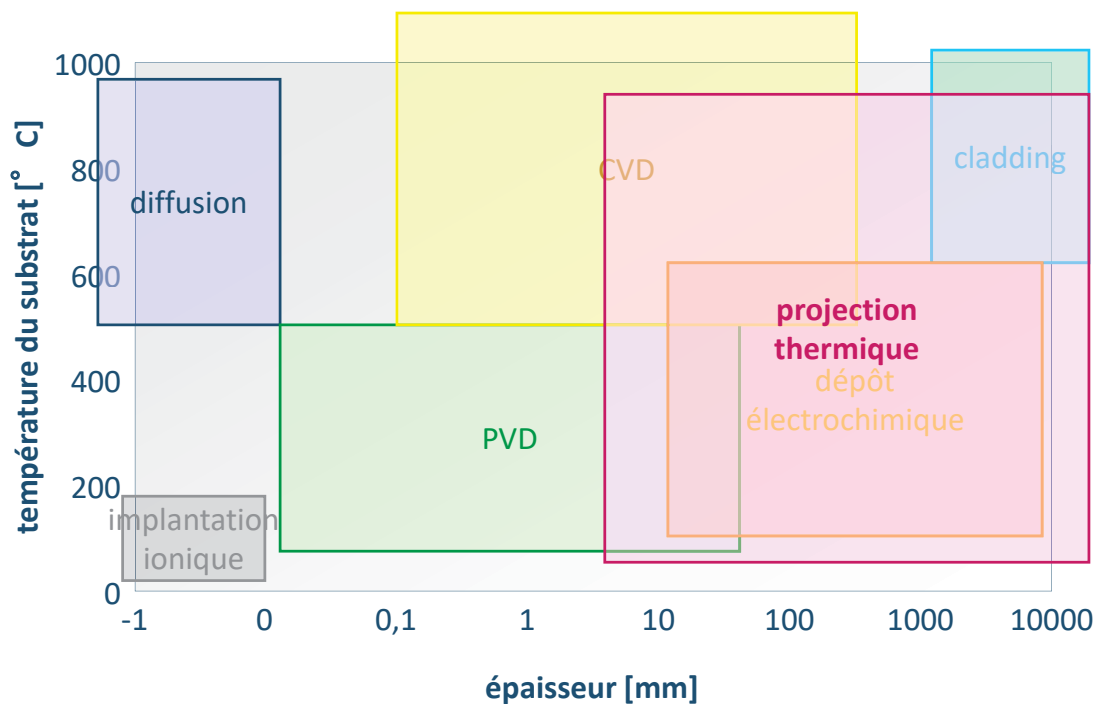
- matrice
- défauts d'empilement (pores / délaminations)
- fissures (relaxation des contraintes)



La projection thermique parmi d'autres procédés de traitement de surface

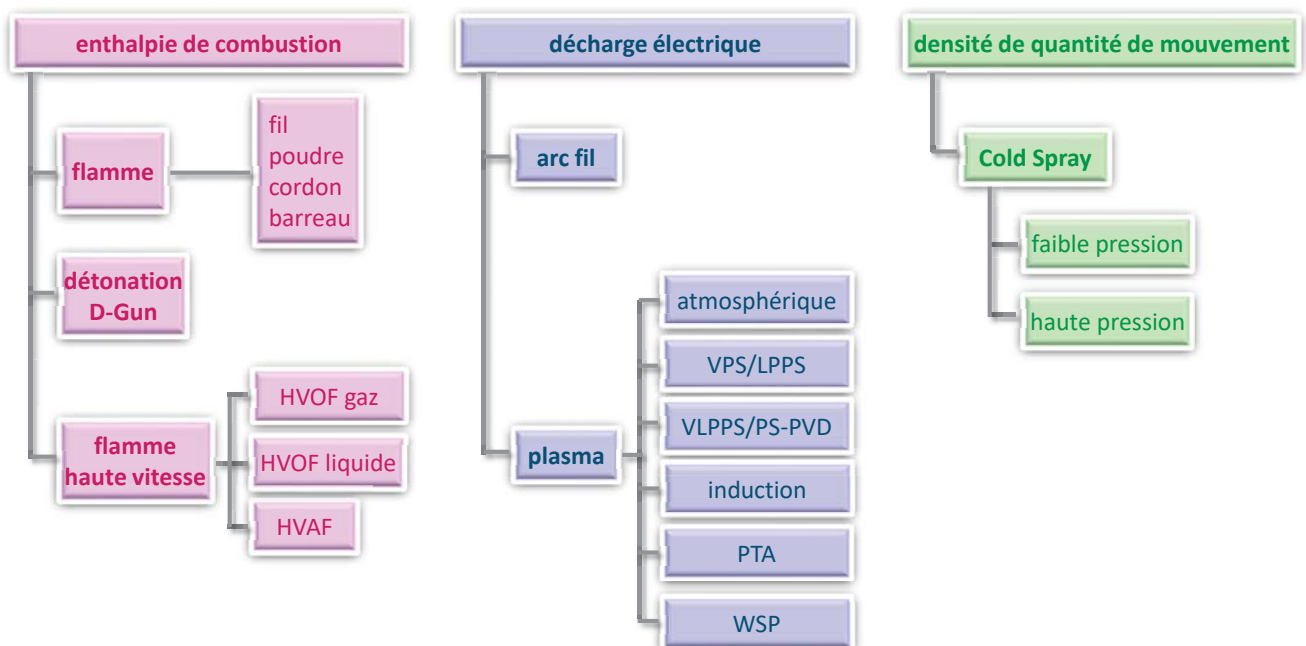
8

Journée technique du 15 juin 2021



Procédés

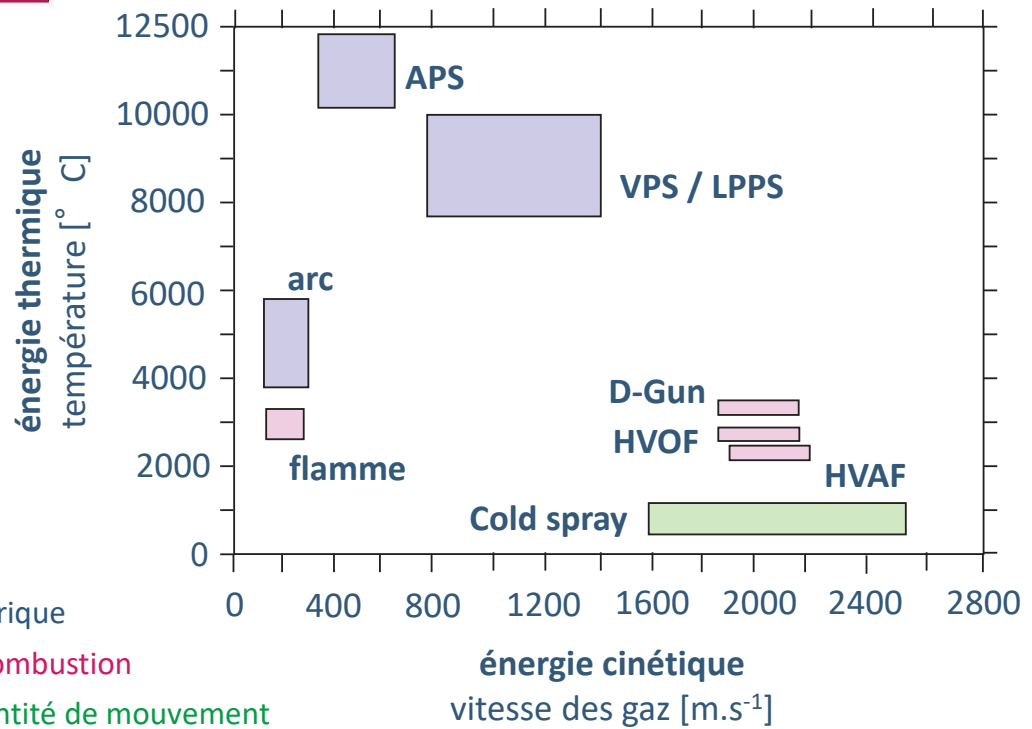
Classification des procédés



Caractéristiques des sources

11

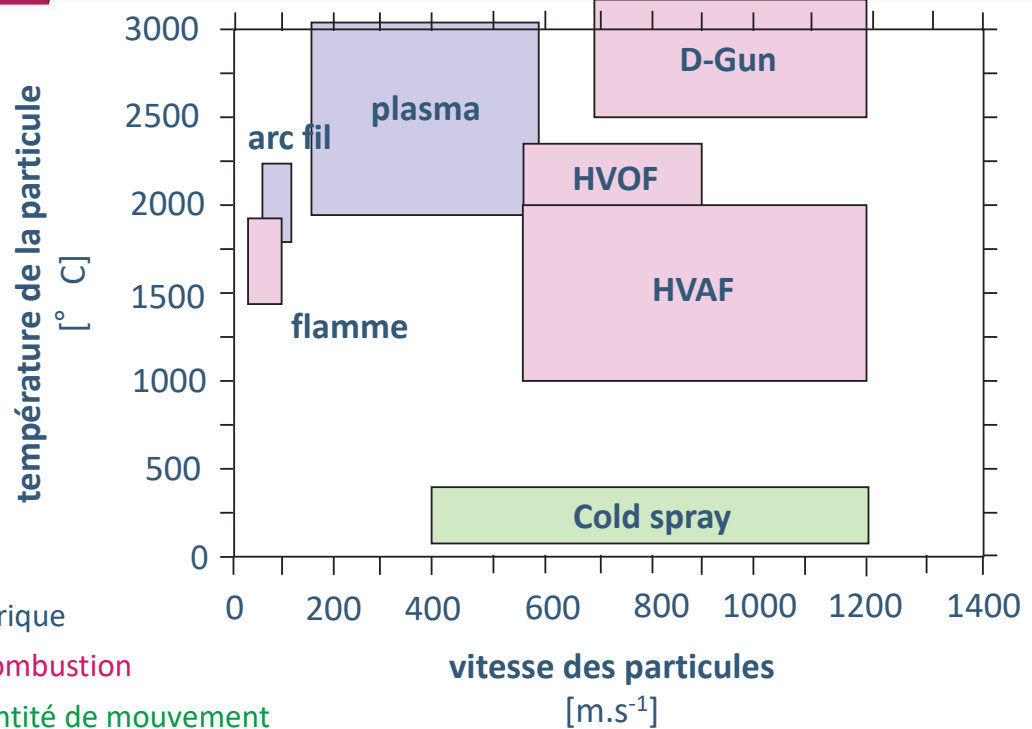
Journée technique du 15 juin 2021



Caractéristiques des procédés

12

Journée technique du 15 juin 2021

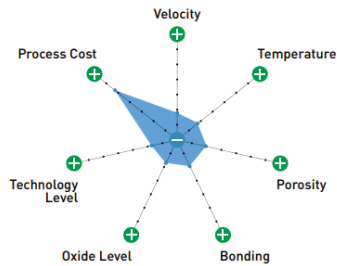


Caractéristiques des procédés

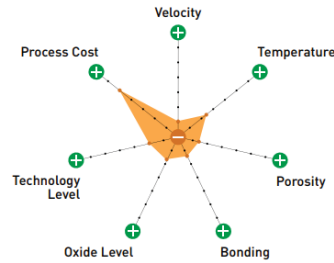
13

Journée technique du 15 juin 2021

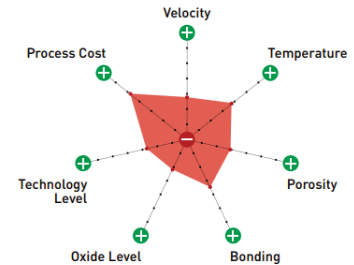
flamme fil



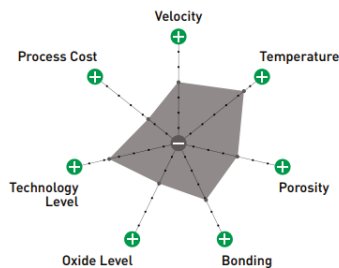
flamme poudre



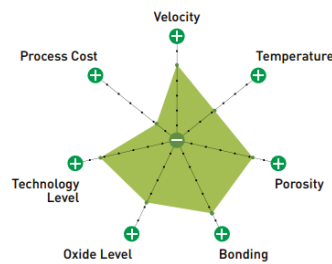
arc fil



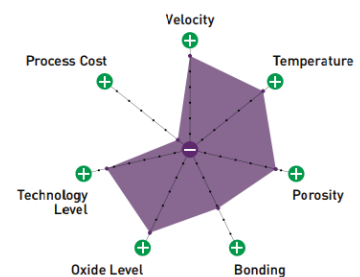
plasma



HVOF



Cold spray



fst.com

Caractéristiques des procédés

14

Journée technique du 15 juin 2021

procédé	adhérence [MPa]	taux d'oxydes (%)	taux de porosité (%)	vitesse de projection (kg/h)	coût relatif	épaisseur (mm)
flamme	8	10-15	10-15	2-6	1	0,1 – 15
arc électrique	12	10-20	10	10-25	2	0,1 – 15
HVOF	>70	1-5	1-2	2-8	3	0,1 – 2
HVAF	>70	x1,2 à 2 contenu du précurseur	0 - 0,2	2 – 30 (métaux dur) 2 – 23 (métaux)	2	0,1 – 12
D-Gun	>70	1-5	1-2	0,5-2	4	0,05 - 0,3
APS	10-70	1-3	1-5	2-10	4	0,1 – 1
LPPS/VPS	>70	0	<0,5	2-6	5	0,1 – 1
LPCS	5-30	0	<0,5	0,5-3	1	0,2 – 2
HPCS	10-40	0	<0,5	4-12	4	0,3 - 4

dépôts
métalliques

investissement

Avantages vs inconvénients des procédés de projection thermique

15

Journée technique du 15 juin 2021

> avantages

- grande diversité de **matériaux précurseurs** : alliages métalliques, céramiques, polymères thermoplastiques, composites
- grande diversité de **compositions chimiques des substrats** : alliages métalliques, céramiques, polymères, composites
- **structures uniques** (hors équilibre)
- **débit élevé** : de 3 à 30 kg.h⁻¹
- **dépôts multi-couches**
- grandes surfaces / opérations sur site

> inconvénients

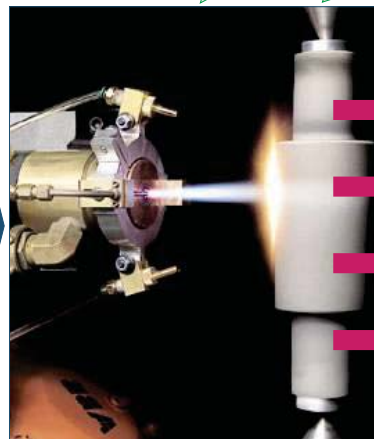
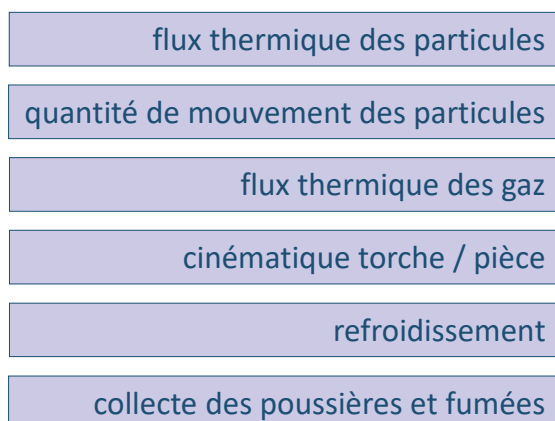
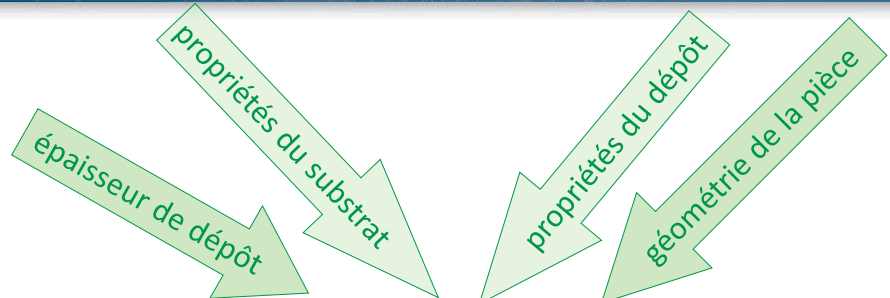
- procédé **spécial**
 - coûts fonctionnels et coûts cachés
- matériaux à **fusion congruente** uniquement
 - décomposition partielle ou complète des nitrures, de certains carbures, borures et oxydes
- procédé **directionnel**
 - robots multiaxes pour géométries complexes
 - diamètre minimal de cylindres : 40 mm
- **H&S**
 - procédés "poussiéreux"

Comment faire ?

16

Journée technique du 15 juin 2021

par courtoisie du Pr.
Gadow, IFKB, Université
de Stuttgart, Allemagne



distribution spatiale des propriétés du dépôt : contraintes résiduelles, porosité, module de Young, etc.

Matériaux

Choix d'un procédé *pour substrat en acier inoxydable*

➤ plusieurs questions (liste non exhaustive)

- quelles **propriétés fonctionnelles** à conférer à la pièce ?
- quel niveau de **performance** du dépôt ?
- quelle **taille** et quelle **forme** de pièce ?
- quelle **zone de la pièce** à revêtir ?
- quelle **composition chimique** et quel **état métallurgique** de la pièce à revêtir ?
- **combien de pièces** à revêtir ?
- quelle cible pour le **coût** ?
- quels **parachèvements** et quels **post-traitements** ?

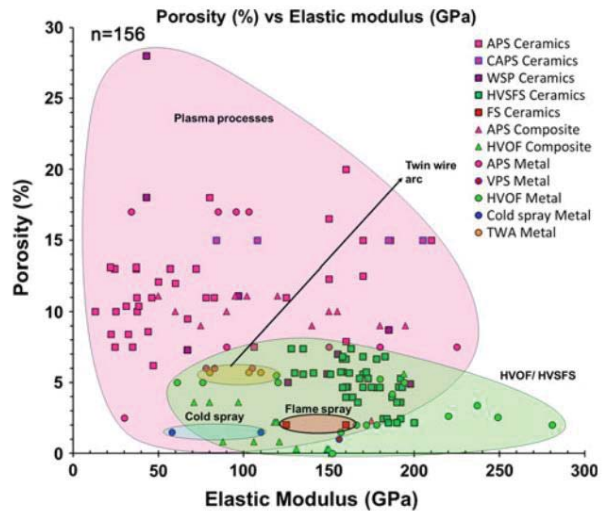
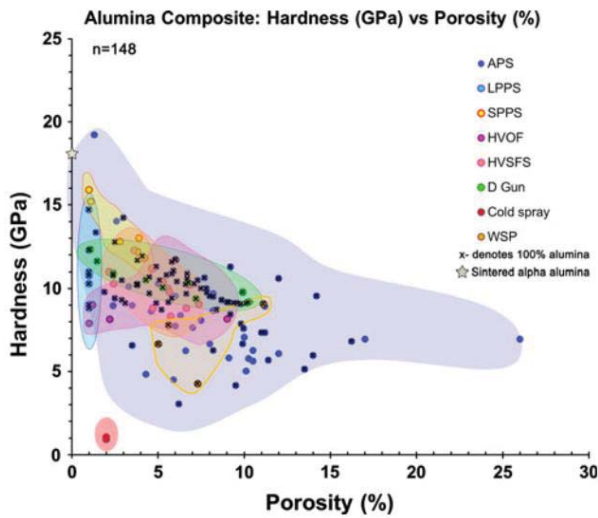
➤ tirer parti des propriétés uniques des dépôts permises par le procédé

- **structures hors-équilibre** : *i.e.*, cinétique de solidification élevée : 10^6 to 10^8 K.s⁻¹
- **structures anisotropes** : *i.e.*, lamellaires, graduées, dispersées
- **contrôle de la densité de défauts** : *e.g.*, architecture poreuse

Différents procédés conduisent à différentes structures de dépôt... et à différentes propriétés

19

Journée technique du 15 juin 2021

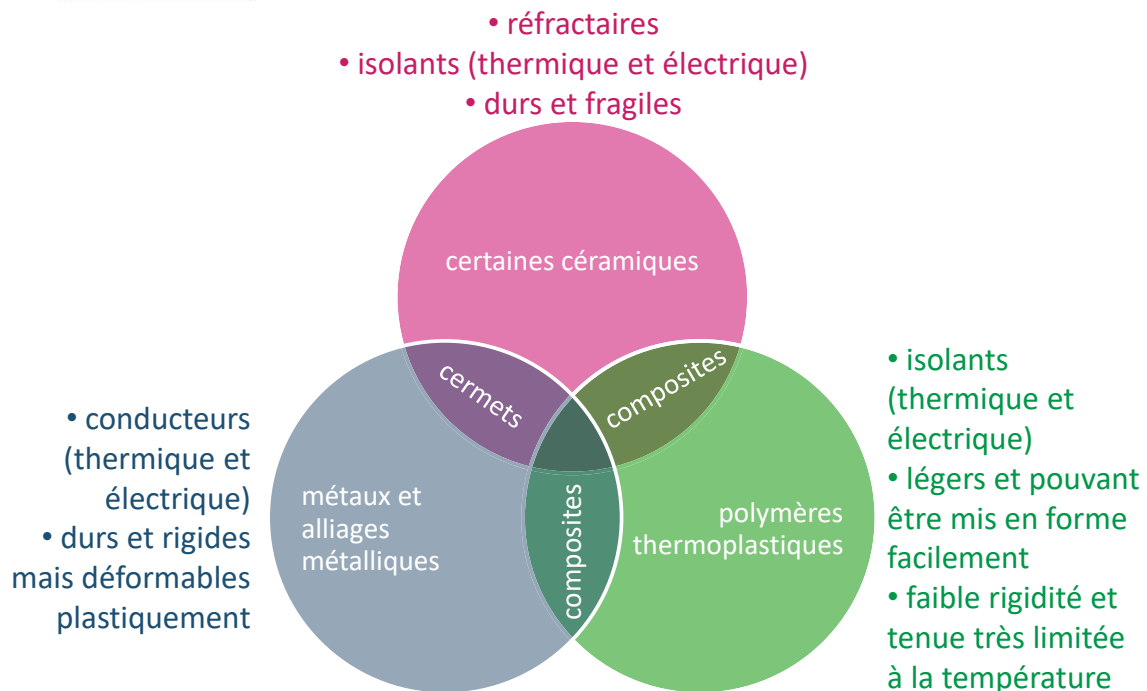


A. An et al., J. Therm. Spray Technol., 22 (2013)

Matériaux pouvant être mis en œuvre par projection thermique

20

Journée technique du 15 juin 2021



Matériaux NE pouvant PAS être mis en œuvre par projection thermique

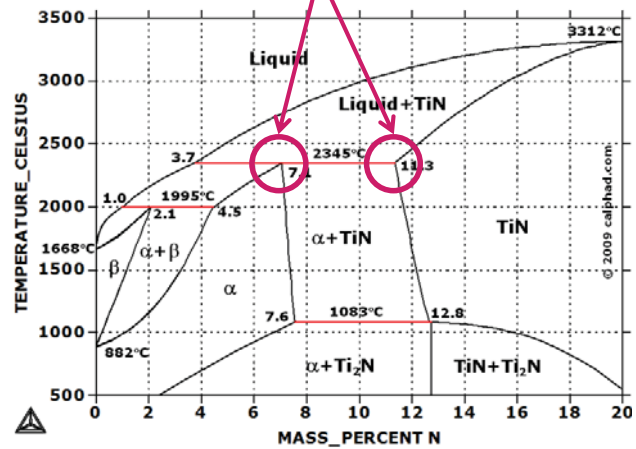
21

Journée technique du 15 juin 2021

➤ matériaux à fusion incongruente

- la majorité des **nitrures** : *e.g.*, Ti_xN , AlN
- la majorité des **silicates** : *e.g.*, $Fe_{0.14}Mg_{0.86}SiO_3$, $MgSiO_3$
- de nombreux **carbures** : *e.g.*, WC , TiC , ZrC
- de nombreux **oxydes** : *e.g.*, SiO_2 , Y_2BaCuO_5
- etc.

points d'une fusion incongruente

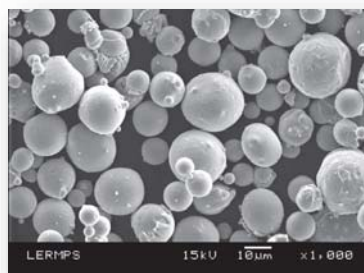
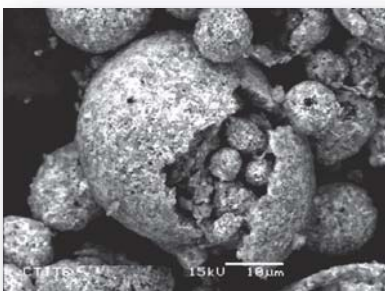
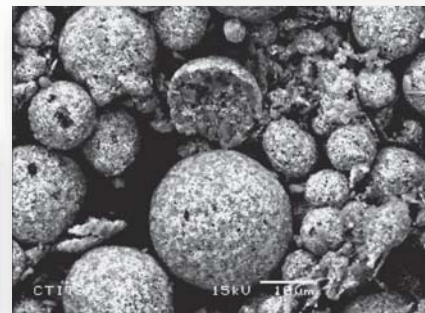
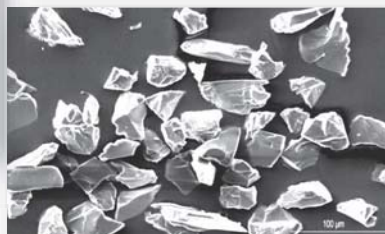


fusion incongruente : démixtion de constituants durant la fusion (décomposition)

Matériaux adaptés à la projection

22

Journée technique du 15 juin 2021



Fonctions principales des dépôts

23

Journée technique du 15 juin 2021

➤ Apport de matière

- rechargement
- mise en forme
- adhérence

➤ Résistance à

- l'oxydation
- la corrosion
- l'usure

➤ Modification des propriétés

- électriques
- tribologiques
- thermiques



toutes les propriétés sont concernées

24

Journée technique du 15 juin 2021

corrosion

usure

anti diffusion

conductivité

rechargement

magnétisme

érosion

esthétisme

cavitation

frottement

optique

isolation thermique

biomédical

résistance à l'oxydation

tous les secteurs industriels sont concernés

25

Journée technique du 15 juin 2021

loisirs
infrastructures **électroménager**
énergie chimie **biomédical**
agro-alimentaire **pétrochimie** automobile
verrerie
aéronautique **mécanique**
sidérurgie textile papeterie

26

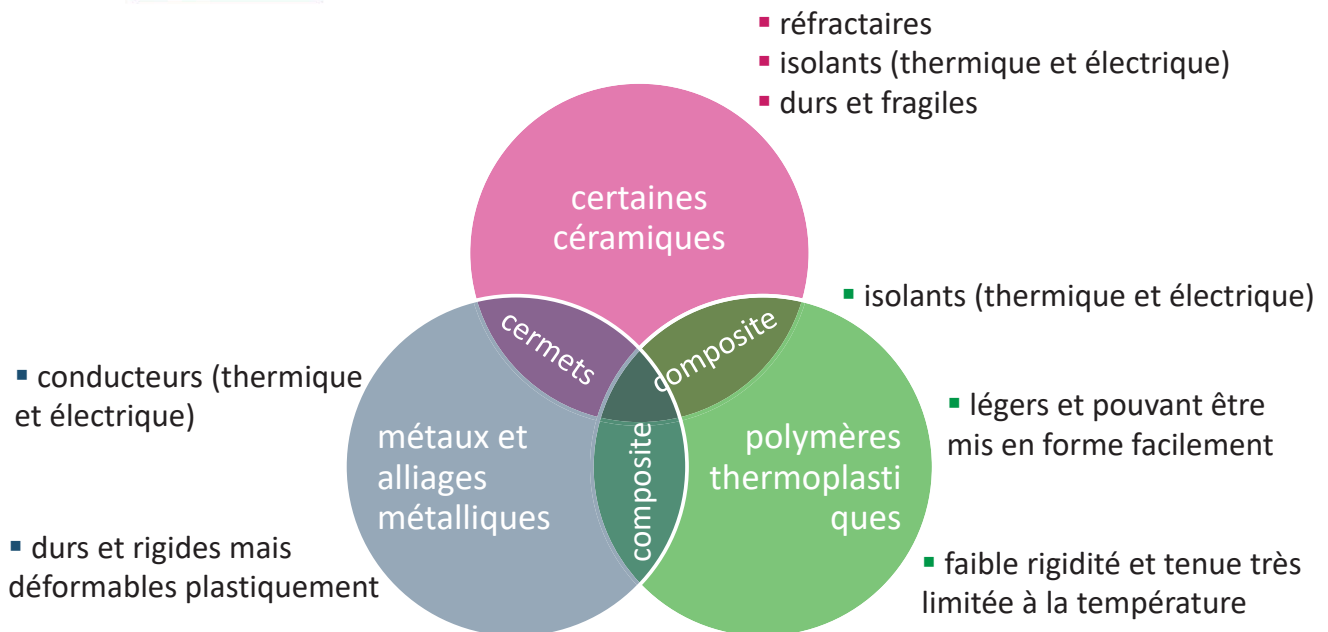
Journée technique du 15 juin 2021

Revêtements sur aciers inoxydables

Quel revêtement ?

27

Journée technique du 15 juin 2021



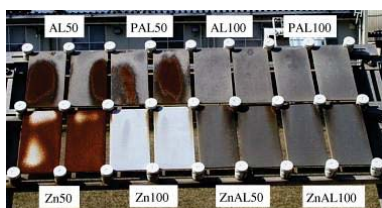
Tenue à la corrosion

28

Journée technique du 15 juin 2021

Protection par un revêtement anodique

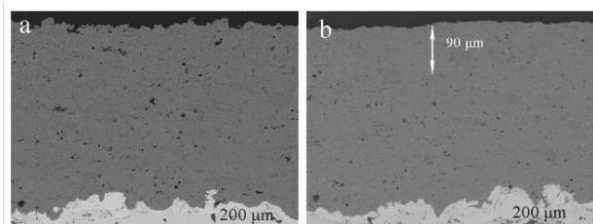
- Protection sacrificielle (métal plus électronégatif que le fer)
- Zn, Al, ZnAl par projection arc fil



H. Katayama, *Corrosion Sci.*, 76 (2013), p. 35

Protection par une barrière neutre

- » Etanche par imprégnation
- » Al_2O_3 , Cr_2O_3 par projection plasma



F. Shao, *Surf. Coat. Technol.*, 276 (2015), p. 8

Amélioration de la résistance à l'usure

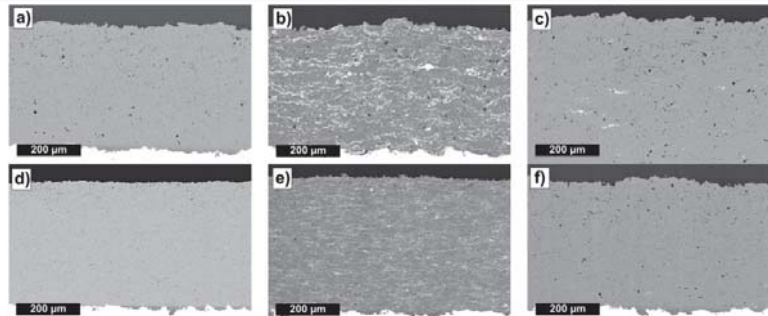
29

Journée technique du 15 juin 2021

► Céramique :

- Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
- APS, HVOF

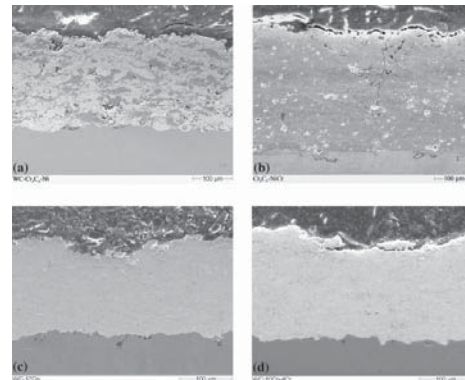
V. Matikainen, *Coatings*, 4 (2014), p. 18



► Cermets :

- base Co, Ni
- renforts WC, Cr_3C_2
- HVOF

D. Toma, *Surf. Coat. Technol.*, 138 (2001), p. 149



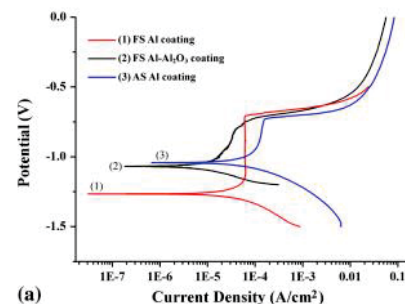
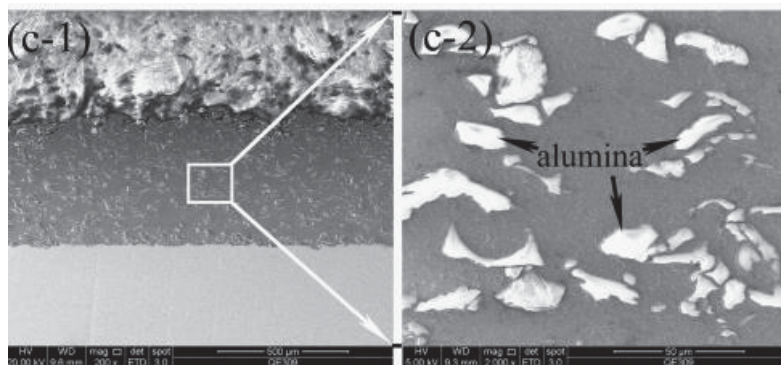
Amélioration de la résistance à l'usure

30

Journée technique du 15 juin 2021

► Usure en environnement corrosif :

- Al/ Al_2O_3 par projection flamme et arc fil



J. Huang, *J. Therm. Spray Technol.*, 23 (2014), p.676

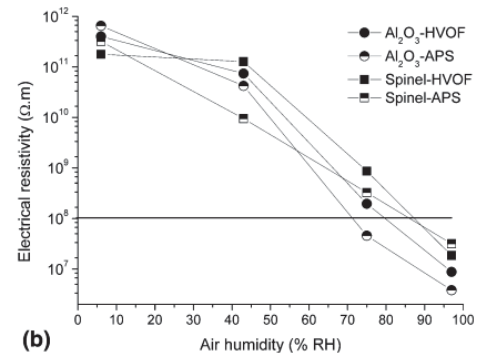
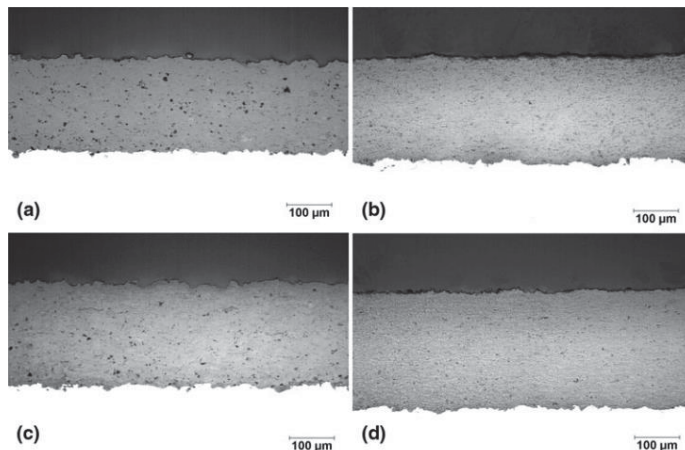
Isolation électrique

31

Journée technique du 15 juin 2021

► Revêtements céramiques

- alumine et spinel par APS et HVOF

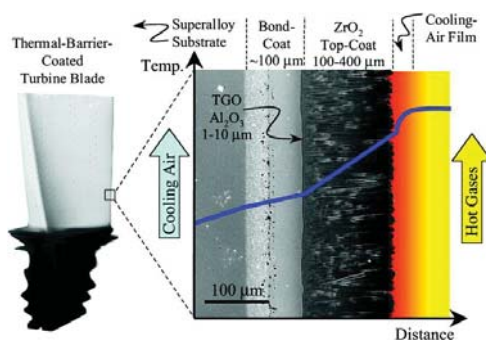


F-L. Toma, *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011), p. 195

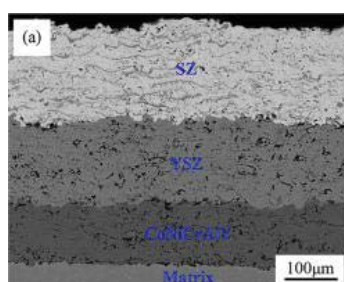
Barrière thermique

32

Journée technique du 15 juin 2021

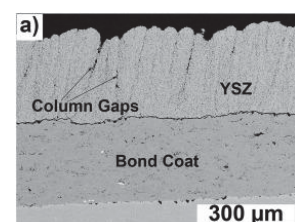
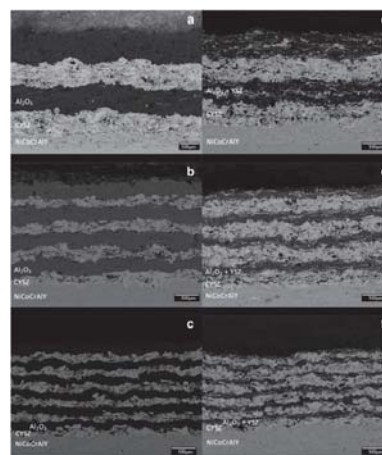


N. P. Padture, *Science*, 296 (2002), p. 280



Z. G. Liu, *J. Alloys Comp.*, 647(2015), p. 438

M. M. Dokur, *Surf. Coat. Technol.*, 258 (2014), p. 804



S. Mahade, *Surf. Coat. Technol.*, 283 (2015), p. 329

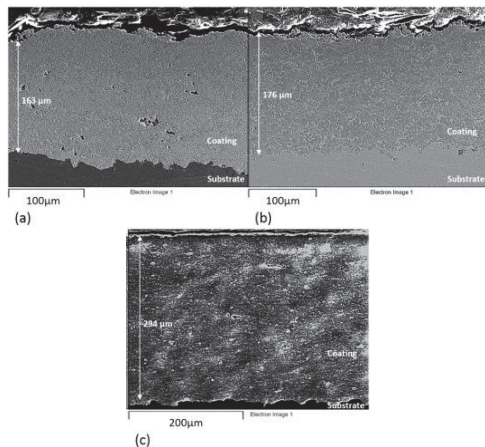
Autres protections et améliorations de propriétés

33

Journée technique du 15 juin 2021

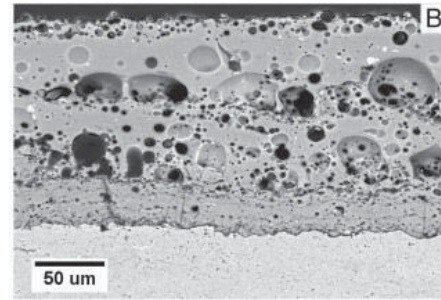
► Cavitation

- WC-CoCr, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, Al_2O_3
- HVOF



► Biomédical

- hydroxyapatite / verre bioactif
- APS, HVOF



D. Bellucci, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012), p. 3857

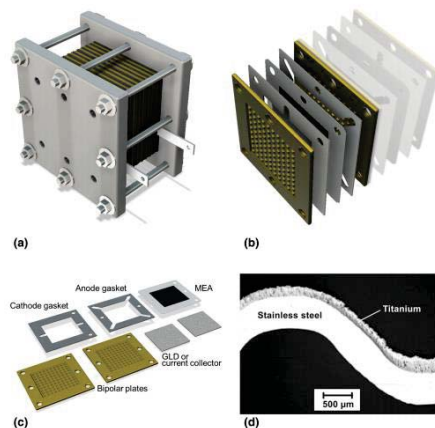
Autres protections et améliorations de propriétés

34

Journée technique du 15 juin 2021

► Revêtement sur électrolyseur

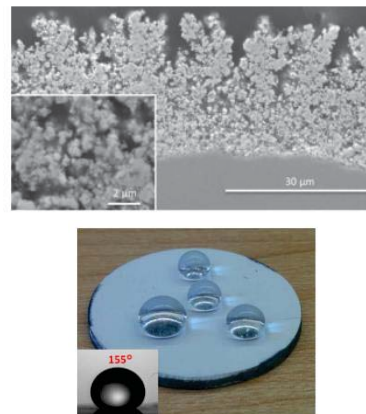
- Ti



A. Vardelle, *J. Therm. Spray Technol.*, 25 (2016), p.1376

► Surface hydrophobique

- oxydes de terres rares (ytterbium nitrate pentahydrate)



Y. Cai, e, 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, (2015), Antwerp (Belgique)

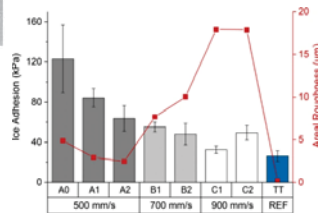
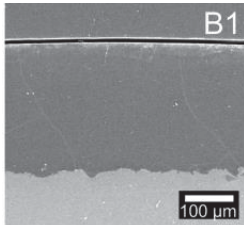
Autres protections et améliorations de propriétés

35

Journée technique du 15 juin 2021

► Revêtement contre la formation de glaces

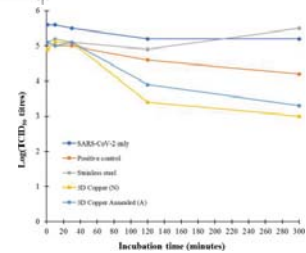
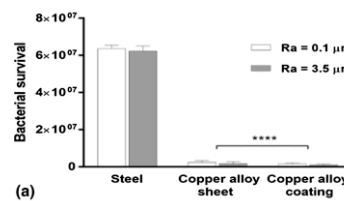
- polymères



V. Donadei, ITSC 2019

► Revêtement bactéricide, virucide

- Cu



J. Mostaghimi, JTST, 30(2021), p. 25

N. Hutasoit, Manufactured Letters, 25(2020), p. 93

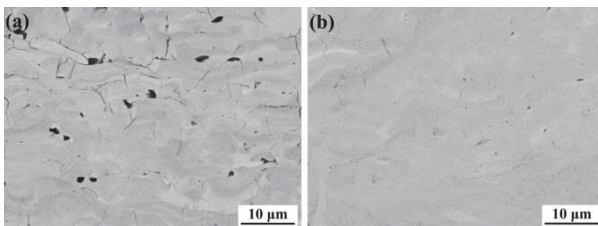
Autres protections et améliorations de propriétés

36

Journée technique du 15 juin 2021

► Interconnecteur SOFC

- Base chromite de lanthane
LaCrO₃



V. Donadei, ITSC 2019

Quelques autres caractéristiques

37

Journée technique du 15 juin 2021

➤ Quelques exemples :

- anticorrosion (Al, AlZn, Al_2O_3 , TiB_2 ,...)
- anti-usure (Cr_2O_3 , WC+Co, TiN, Ta_5Si_3 , stellite (base cobalt),...)
- haute température (Ta, Al_2O_3 , ZrO_2 ,...)
- bio compatibilité (Ti, $\text{Ca}_5\text{OH}_5(\text{PO}_4)_3$, Al_2O_3 ,...)
- électriques (Ag, Cu, Al_2O_3 ,...)
- transfert thermique (Cu, NiCr,...), ...

➤ Plastiques et abrasables :

- AlSi-polyester, Ni-graphite, NiCrAl-bentonite, Al-bronze-polyester,
- CoNiCr-polyester-BN, polyester, ...

➤ Métaux et alliages :

- Al (AlSi), Co (CoCrNi, CoMoCr), Cu (CuAl, CuNi),
- Fe (FeCrNi, FeNiAl, FeMo)
- Mo (MoC, MoNiCrBFeSi),
- Ni (NiAl, NiCr, NiFe, NiMo), ...

➤ Céramiques et cermet :

- oxydes (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ,...)
- carbures (Cr_3C_2 -NiCr, CrC-NiCr, WC-Co, WC-Ni,...), ...

Matériaux et aéronautique

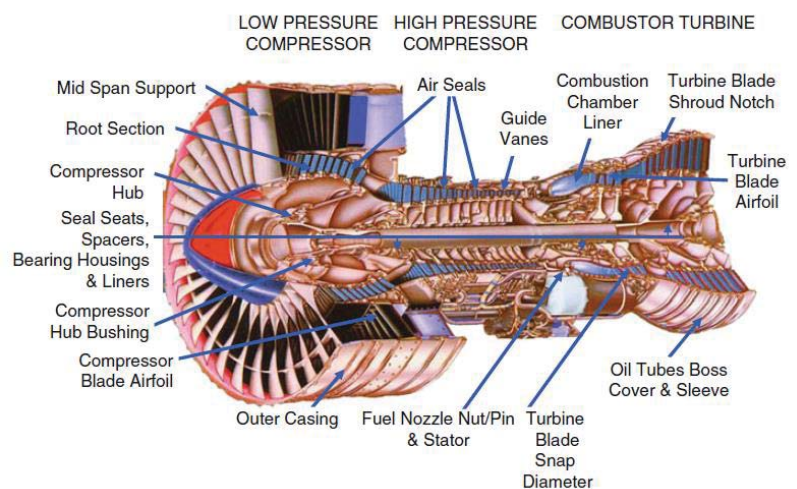
38

Journée technique du 15 juin 2021

- Le ventilateur, le compresseur, la chambre de combustion et la turbine doivent être protégés par des revêtements contre l'oxydation, la corrosion par les gaz chauds, l'érosion et l'usure

➤ Presque tous matériaux :

- carbures
- acier et inox
- alliages de nickel, cobalt
- superalliages
- métaux non ferreux
- céramiques
- etc.

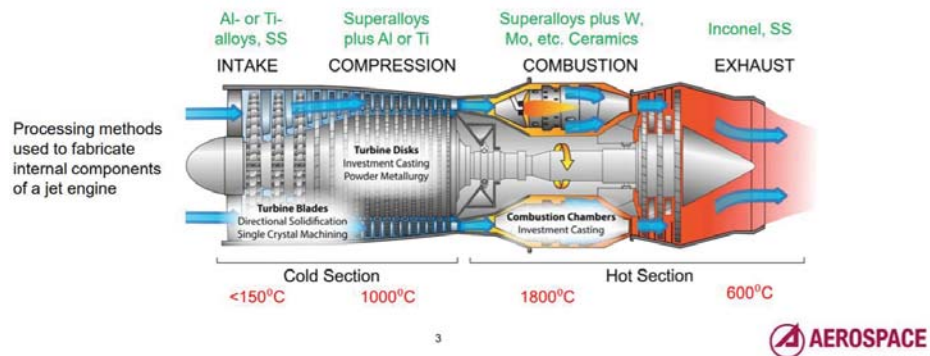


Matériaux et aéronautique

39

Journée technique du 15 juin 2021

- Les superalliages sont des alliages qui présentent une résistance supérieure à la chaleur et à la corrosion, et conservent des propriétés supérieures même à des températures élevées au-dessus de 540°C.
 - base fer, nickel et cobalt : noms commerciaux typiques (Inconel, Ni-Resist, Hastelloy)



Matériaux et aéronautique

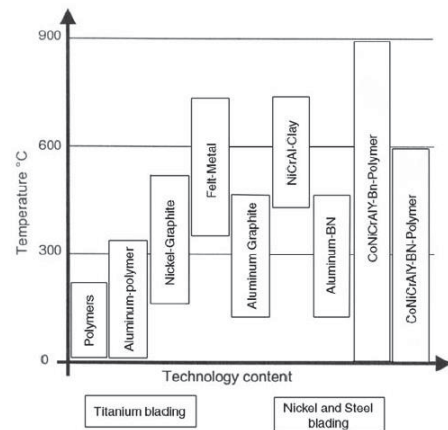
40

Journée technique du 15 juin 2021

- **Usure par frottement (fretting)** - sections à basse et à haute température
 - Carbures
- **Usure adhésive :**
 - WC-Co et Cr₃C₂-NiCrAlY par HVOF
 - Al₂O₃ ou Cr₂O₃ par APS
- **Contre la corrosion :**
 - matériaux de la famille MCrAlYs avec M étant le nickel, le cobalt, le molybdène, le fer ou des alliages de ces éléments (NiCo, CoNi, . . .)
 - VPS, HVOF, Cold Spray
 - pour réduire ou supprimer l'oxydation pendant la projection et obtenir une excellente adhérence

- **Pièces rotatives** - étanchéité pour réduire le by-pass des gaz chauds de combustion ou gaz froids du compresseur (à travers les espaces entre les extrémités des aubes et le boîtier fixe) - **joints abrasables**

- sections froides : polymères et métaux doux
- sections chaudes :
 - ✓ nickel-graphite
 - ✓ en superalliage-polyester ou en carbure de bore
 - ✓ YPSZ avec polyester ou carbure de bore, YPSZ avec polyester ou carbure de bore
 - ✓ NiCrAl
 - ✓ bentonite



JR Davis, Handbook of Thermal Spray Technology, Ed. ASM

- Dans les applications de **turbine de nouvelle génération** où les température de surface des composants dépasse le point de fusion des superalliages à base de nickel, les **composants en composites à matrice céramique (CMC)** sont une alternative. Les composites à matrice en carbure de silicium renforcés par des fibres de carbure de silicium, appelés **composites SiC/SiC**, sont plus attrayants pour les applications des turbines
- Dans des environnements à vitesse de gaz élevée contenant de la vapeur d'eau, un produit de réaction de combustion réagit avec la vapeur d'eau et forme du Si(OH)_4 gazeux, provoquant une perte rapide de SiC. Par conséquent, les revêtements de protection (**barrière environnementale ou EBC**) sont nécessaires.
 - **silicates** contenant des éléments de terres rares (RE) comme Y, Sc, Er, Yb sous la forme de RE_2SiO_5 , $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Matériaux et aéronautique

43

Journée technique du 15 juin 2021

Fonction	Matériaux
Usure abrasive	WC-Co, Cr_3C_2 -NiCr, Cr_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ alliage de Co, Cu et alliage de Cu, Ti et alliage de Ti
Fretting	WC-Co, Cr_3C_2 -NiCr, Cu-Ni-In
Erosion	WC-Co, Cr_3C_2 -NiCr
TBC	Y_2O_3 - ZrO_2
Abradables	Ni/graphite, Si-Al/polyester, MCrAlY/polyester, YSZ/polyester, Ni(Cr,Al)/bentonite, NiCrAlY-graphite, NiCrFe-hBN
Corrosion	Al et alliage d'Al, Zn et alliage de Zn, inox, Cr_2O_3 , MCrAlY
Oxydation	Superaliage, MCrAlY
Réparation et restauration	Ni-5%Al, Ni-Fe-5%Al, Ni-Cr-5%Al, inox

Projection thermique – Quelques revêtements acier inox

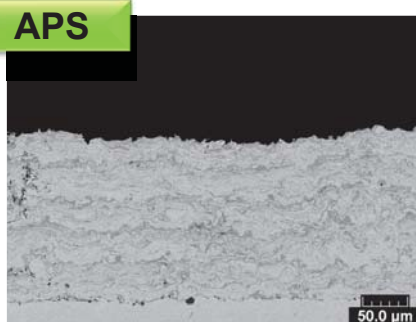
44

Journée technique du 15 juin 2021

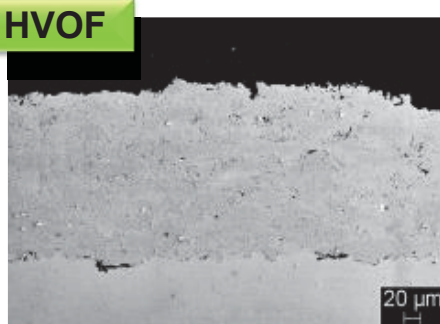
Arc fil



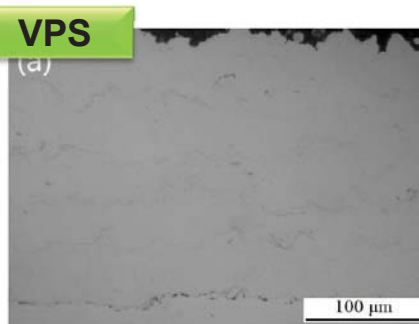
APS



HVOF



VPS



A. Milanti, J. Therm. Spray Technol., 24 (2015), p.1312

D. Yang, Proceeding ITSC 2015, Long Beach (USA)

La projection dynamique à froid (Cold Spray)

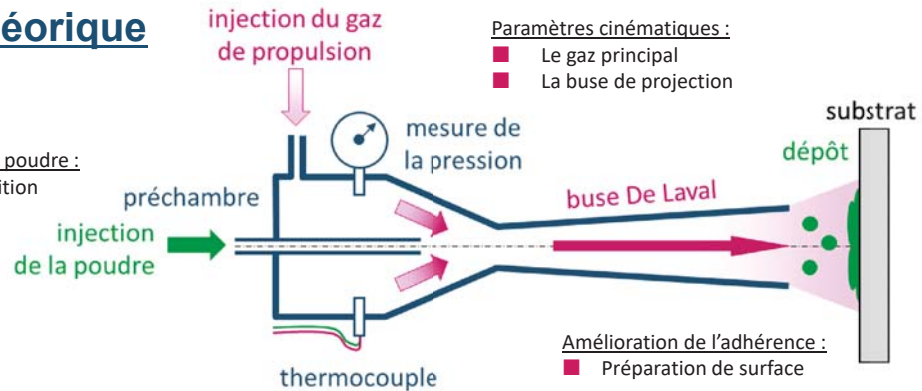
45

Journée technique du 15 juin 2021

Schéma théorique

Caractéristiques de la poudre :

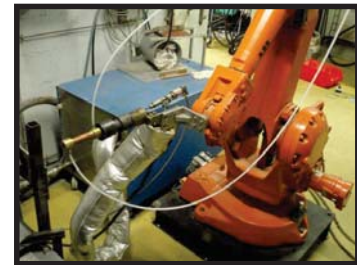
- Type et composition
- Granulométrie



Système	
Gaz principal	Air, N ₂ , Hélium
Pression gaz (bars)	10-40
Chauffage gaz (°C)	200-800
Etat des particules	Solide
Taille particule (µm)	15-70
Distance buse- substrat (mm)	10-100

Cinématique du pistolet :

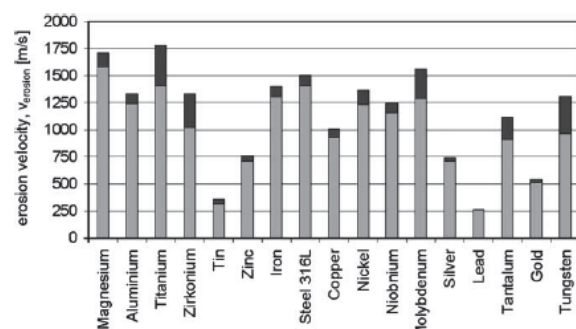
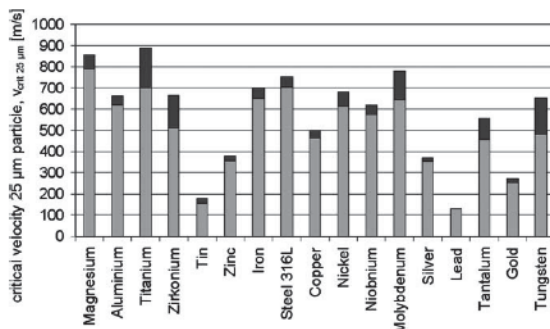
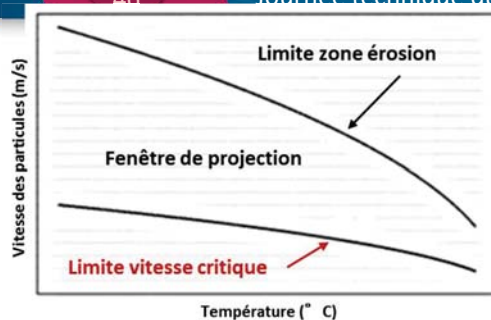
- Mouvement
- Vitesse de déplacement



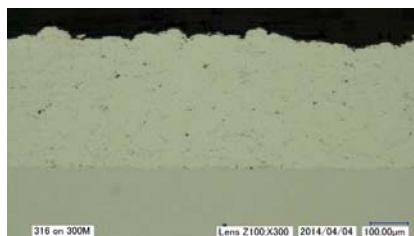
La projection dynamique à froid (Cold Spray)

46

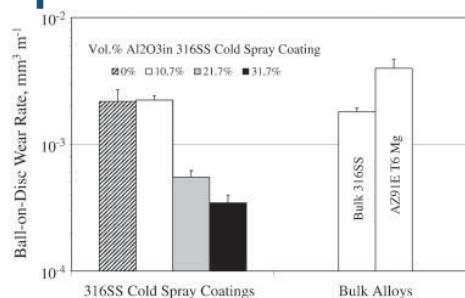
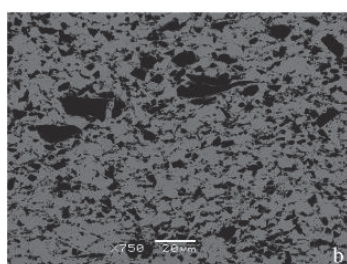
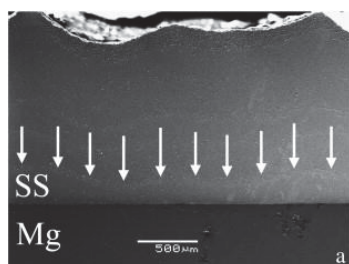
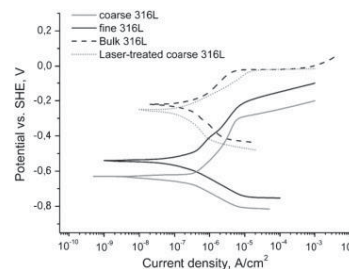
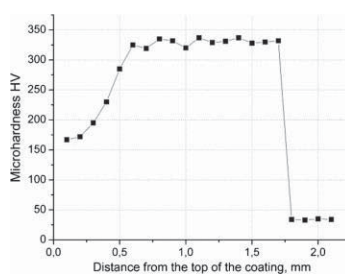
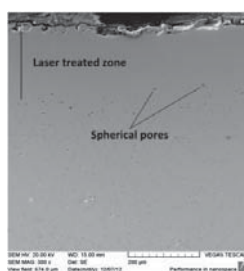
Journée technique du 15 juin 2021



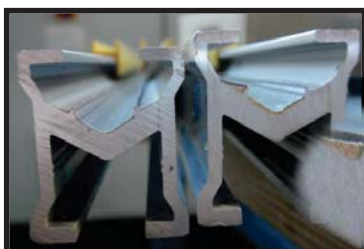
Revêtements d'acier inox - Cold Spray



► Corrosion : Inox 316 + laser



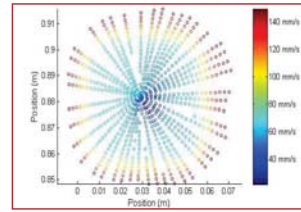
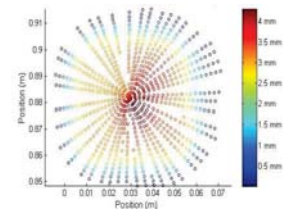
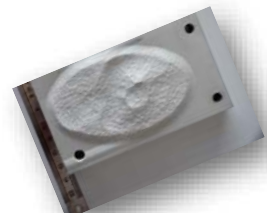
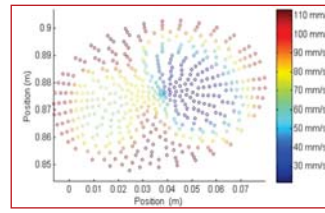
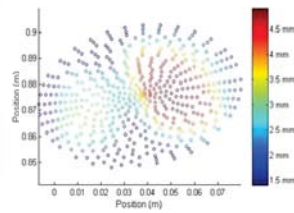
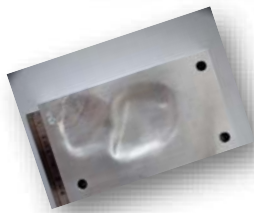
 Inox 430



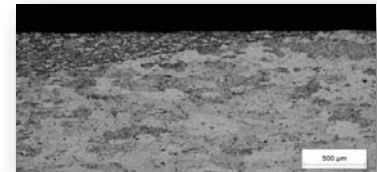
Cold Spray – Rechargement (Al) - LERMPS

49

Journée technique du 15 juin 2021



Après surfaçage



Merci de votre attention

geoffrey.darut@utbm.fr

lermps.utbm.fr

Journée technique du 15 juin 2021



**Auvergne
Rhône-Alpes
Entreprises**



