

## Caractérisations structurales et tribologiques de couches d'oxydes de titane créées par faisceaux laser

Luc lavisse<sup>1</sup>, G.-P. Pillon<sup>1</sup>, C. Marco De Lucas<sup>1</sup>, C. Langlade<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université de Bourgogne  
Laboratoire ICB-UMR520  
1, allée des Granges Forestier 71 100 Chalon sur Saône  
[luc.lavisse@u-bourgogne.fr](mailto:luc.lavisse@u-bourgogne.fr)  
<sup>2</sup>UTBM  
LERMPS-Site de Montbéliard  
90010 Belfort

### Résumé :

*Des couches incolores et jaunes ont été obtenues par un traitement laser Nd/YAG impulsif à la surface d'un substrat en titane. Les évolutions de la structure ont été étudiées à la suite de test de fretting à l'aide d'analyses Raman. Ces analyses Raman montrent que les évolutions engendrées par les frottements sont différentes entre ces couches incolores et jaunes même si leurs comportements tribologiques et leurs morphologies sont proches.*

### Abstract :

*Colorless and yellow layers were obtained by surface laser treatment of a titanium substrate with a pulsed Nd/YAG Q-switched laser. The changes in the structure of those layers were studied after fretting test using a Raman spectroscopy. Raman analysis revealed the phase different induced during fretting test between colorless and yellow layers, as tribological behaviors and morphologies remain neighboring.*

**Mots-clefs : Laser, fretting, Raman ;**

## 1 Introduction

La lubrification s'effectue avec des huiles minérales ou synthétiques de plus en plus performantes grâce à l'ajout de nombreux additifs anti-usure, extrême pression, anti-corrosion...Ce qui n'est pas sans poser de problèmes écologiques de recyclage. L'approche envisagée afin de limiter le recours aux huiles est de modifier les propriétés de surfaces des pièces en contact afin de leur faire assumer la fonction lubrifiante. Les traitements lasers impulsifs permettent des modifications de la surface du substrat sans trop affecter en profondeur la pièce irradiée. Les travaux menés Courant (1999), Lavisse (2002), Langlade (1998), Del Pino (2002) Mettent en évidence un durcissement superficiel sur des substrat en titane. L'objectif de cette étude est double :

- En premier une méthode d'élaboration va être décrite pour des fluences lasers  $F < 10.J.cm^{-2}$ , en lien avec les conditions thermo – cinétique engendrée à la surface du substrat Lavisse *et al.* (2002).

- En second des caractérisations tribologiques serviront à valider le potentiel fonctionnel des produits obtenus en lien avec des analyses de surfaces qui permettront de suivre les évolutions structurales de ces couches au fur à mesure de l'avancement des tests de fretting.

## 2 Procédures expérimentales

### 2.1 Les échantillons

Les échantillons sont en titane commercialement pur de grade 4 Lavisse *et al.* (2002). À partir d'une plaque laminée, on découpe à la cisaille des cibles dont les dimensions sont le plus souvent  $15 \times 10 \times 1,2 \text{ mm}^3$ . Elles sont ensuite dégraissées au chloroforme, avant d'être poli mécaniquement jusqu'à un papier de grade 1200 avant de subir un second polissage électrochimique. Des études aux rayons X, en D.R.X. et en X.P.S. permettent d'affirmer que le substrat est composé d'une seule phase en volume, le Ti( $\alpha$ ) sur lequel se trouve une couche de passivation extrêmement fine de rutile Lavisse *et al.* (2002).

### 2.2 Le traitement Laser

Un laser impulsif Nd -YAG a été utilisé pour réaliser les traitements. La zone traitée présente une dimension de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Le faisceau laser, de longueur d'onde  $1,06 \mu\text{m}$ , est focalisé sur la surface de l'échantillon. Deux types de couches d'oxydes ont été réalisés : une dite « incolore » (FIG. 1.a) réalisée avec une fluence par impact de  $4 \text{ J.cm}^{-2}$ , d'épaisseur comprise entre  $5$  et  $15 \mu\text{m}$  et une dite « jaune » (FIG. 1.b) réalisée avec une fluence par impact de  $23 \text{ J.cm}^{-2}$ , d'épaisseur comprise entre  $5$  et  $15 \mu\text{m}$ . En moyenne, chaque point de la cible reçoit 25 impacts Lavisse *et al.* (2007).

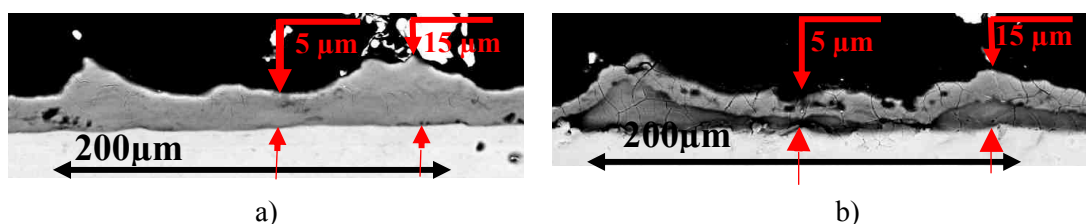


FIG. 1 – coupe micrographique au MEB des couches a) incolore, b) jaune

Les coupes micrographiques, réalisées perpendiculairement aux sillons formés par la succession des impacts laser mettent en évidence une alternance de crêtes et de creux (FIG. 1). Les crêtes correspondent à des amas de matière éjectée au cours de la succession des impacts. Les creux sont en général craquelés Lavisse *et al.* (2002)

## 3 Le dispositif de fretting

Le tribomètre utilisé est construit autour d'un excitateur électromagnétique, qui permet la réalisation de mouvements rectilignes alternatifs de faibles amplitudes du corps cylindrique Pillon *et al.* 2005. Le dispositif peut réaliser des amplitudes  $\delta$  comprises entre  $\pm 3$  et  $\pm 500 \mu\text{m}$  et des fréquences  $f$  compris entre 10 et 30 Hz.

Les essais de fretting sont réalisés à sec. Les mesures des valeurs : de la force normale  $F_n$ , de la force tangentielle  $F_t$ , ainsi que de l'amplitude du débattement  $\delta$  sont enregistrées et traitées par un programme spécifique qui permet de tracer les évolutions du rapport  $\mu$  ( $\mu = F_t/F_n$ ), du critère d'énergie (A) défini par Fouvry (1994).

### 3.1 Les caractéristiques des essais

Le contact étudié est de type cylindre/plan. Le cylindre est un acier à roulement de type 100 Cr 6 avec une dureté  $HRC > 60$ , de diamètre 20 mm et de largeur 2,7 mm. Les échantillons de titane sont collés sur un substrat en acier.

Tous les essais ont été réalisés à la température ambiante du laboratoire :  $23 \pm 4^\circ\text{C}$ . La force normale exercée sur le cylindre a une valeur de :  $18 \pm 2 \text{ N}$  ce qui donne une pression de contact de :  $120 \pm 10 \text{ MPa}$ . La valeur de la fréquence est de : 20 Hz. Les essais ont été réalisés pour des nombres de cycles finis : 5000, 10 000 et 20 000.

La contrainte tangentielle maximale de Hertz se situe à une profondeur depuis la surface de contact de :  $0,023 \pm 0,003 \text{ mm}$ . En comparant cette profondeur par rapport à l'épaisseur des couches incolores et jaunes comprises entre 5 et 15  $\mu\text{m}$ , nous notons que l'épaisseur des couches est toujours inférieure à la profondeur maximale de Hertz. La contrainte maximale de Hertz se situera dans le substrat. Les surfaces incolores et jaunes présentent des valeurs de rugosité et de taux de portance similaires. Lavisse *et al.* (2006)

## 4 Les résultats

### 4.1 Fretting

Le ratio  $\mu$  est quasiment identique quelques soient la nature des oxydes. Il a une valeur de 0,6 pour les couches jaunes et une valeur de 0,7 pour les couches incolores. Quelques soient les oxydes, le ratio est stable au-delà de 2500 cycles (FIG. 2.a).

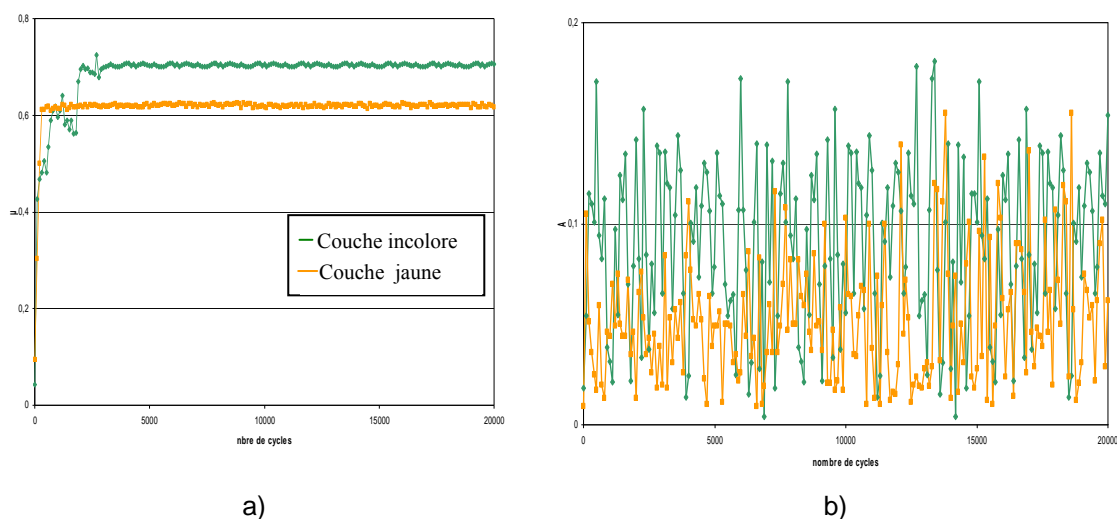


FIG. 2 : variation : a) du ratio  $\mu = F_t/F_n$  b) du critère d'énergie  $A$

Le critère d'énergie  $A$ , est toujours inférieur à 0,2. Il ne varie pas durant l'essai. Les deux couches fonctionnent en régime de glissement partiel (FIG. 2.b). L'accommodation des vitesses s'effectuerait préférentiellement dans le volume.

## 4.2 Analyse

L'observation des surfaces incolores par microscopie optique met en évidence trois zones (FIG. 3.a) :

- la première qui correspond à la surface initiale, à droite de l'image ;
- la deuxième qui correspond à la surface de frottement, partie gauche de l'image ;
- la troisième est enclavée dans la zone de frottement. Les analyses mettent en évidence du titane nu.

Les spectres Raman (FIG. 3.b) effectués sur la surface initiale et la surface de frottement présentent le même profil en larges bandes. La bande principale s'étale vers 100 – 380  $\text{cm}^{-1}$ . La structure des couches est identique avant et après les essais de fretting Lavissee *et al.* (2007).

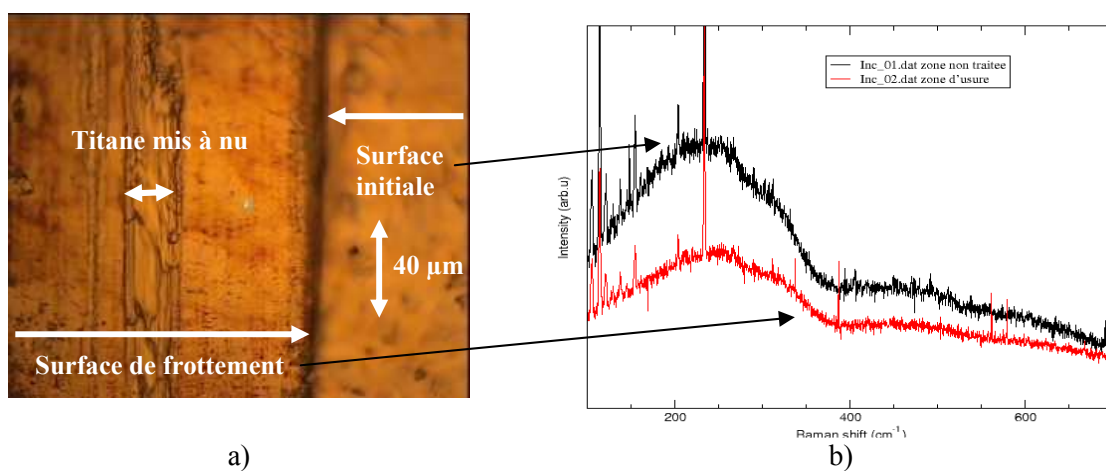


FIG. 3 - Couche incolore a) micrographie b) Spectres Raman

La couche jaune présente les mêmes rugosités et le même taux de portance que la couche incolore Lavissee *et al.* (2006). les observations en microscopie optiques (FIG. 4) mettent en évidence une alternance de crêtes (repère 2 sur la FIG. 4) et de creux (repère 1 sur la FIG. 4).

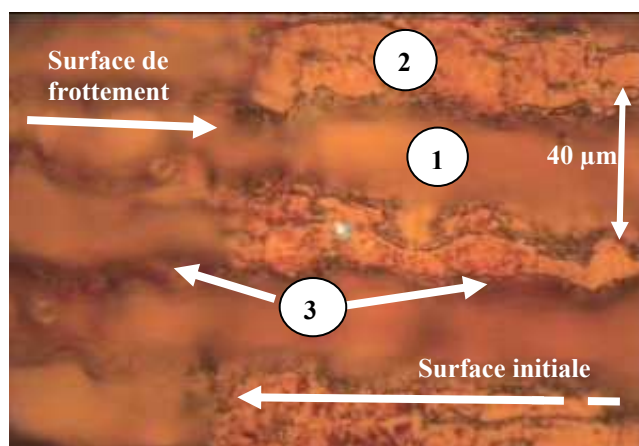


FIG. 4 - Couche jaune

Dans la transition des crêtes aux creux, ou dans le contour des creux, on observe des zones de colorations « rouges » référencées 3 sur la figure 4. Le spectre Raman est différent dans ces zones (FIG. 5 - spectres 03 et 10).

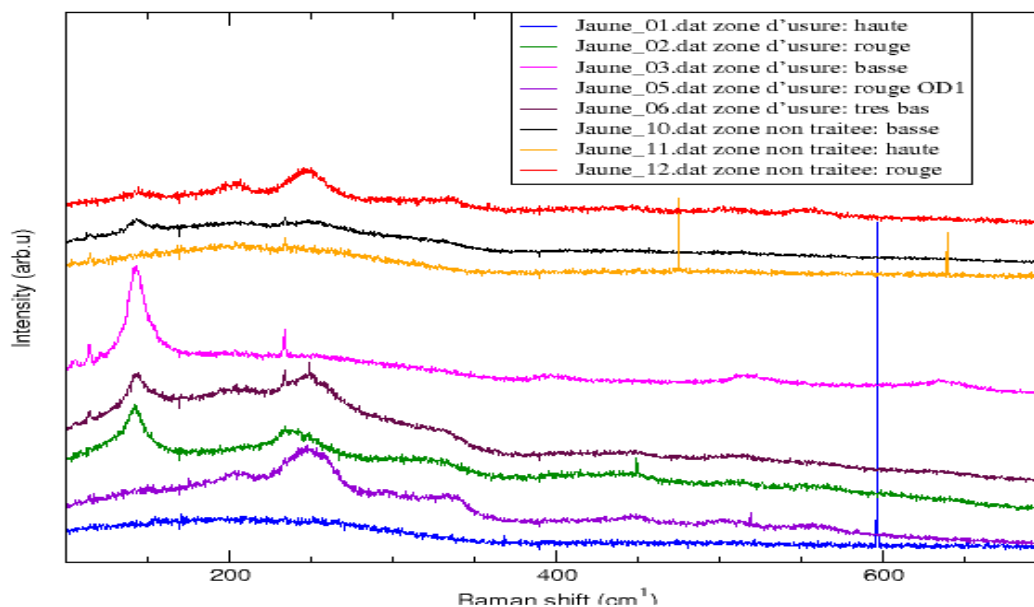


FIG. 5 – Spectres Raman d'une couche jaune

Pour les crêtes, la surface initiale et la surface frottée présentent le même spectre Raman (FIG 5 - spectres 01 et 11). Le spectre est de type « patate », avec une bande large vers 100 – 380 cm<sup>-1</sup> Lavisse et al. (2007).

Dans les creux, le spectre Raman présente plusieurs contributions (FIG. 5 - spectre 03). Les intensités relatives varient en fonction du point de focalisation. On retrouve la bande « patate » (100 – 380 cm<sup>-1</sup>) avec en plus un pic typique de l'anatase à 142 cm<sup>-1</sup> et une structure de bande vers 205, 247, 337 cm<sup>-1</sup> (FIG. 5 - spectre 06). Le pic de l'anatase est plus intense dans la zone frottée que dans la couche originale (FIG. 5 - spectre 02, 03, 06). Par ailleurs, ce pic est moins intense dans les spectres 10, 12 des zones initiales.

Dans les zones rouges, tant du côté de la surface frottée (FIG. 5- spectre 02) que de la surface originale (FIG 5 - spectre 12), on note la présence d'une phase différente qui correspond probablement à Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette phase présente un pic principal à 247 cm<sup>-1</sup>, accompagné par d'autres pics plus faibles à 205, 297 et 337 cm<sup>-1</sup> Del Pino (2002) et Lavisse et al. (2007). On remarque tout de même que le spectre 02 de la figure 5 présente le pic caractéristique de l'anatase.

### 4.3 discussion

Bien que les comportements en fretting, tant au niveau du rapport  $\mu$  que du critère d'énergie A (Régime de glissement partiel pour les deux couches) soient semblables, l'analyse Raman met en évidence des différences de phases entre les couches incolores et jaunes. En effet, Les surfaces en contact intimes (uniquement les crêtes pour les jaunes) présentent les mêmes types de spectres, mais les creux et les zones de transition présentent des évolutions de phases (couches jaunes).

Pour les couches jaunes, l'évolution des spectres Raman (creux et zones de transitions) montre que le frottement engendre des transformations de phase qui conduisent à une oxydation. En effet, il y a formation de dioxyde de titane sous la forme anatase à partir de sesquioxyde de titane ( $Ti_2O_3$ ) ou de monoxyde de titane ( $TiO_{cf}$ ). Les crêtes présentent toujours un spectre Raman de type « patate » caractéristique d'un oxy-nitride ou oxy-carbure de titane Lavisse *et al.* (2007). La présence d'anatase dans la zone de contact, indique que la température n'a pas dépassé localement 700 °C, sinon on observerait préférentiellement la forme Rutile Kofstad (1988).

Dans les zones de contact, la présence de l'anatase dans les creux et dans les zones transitoires tendrait à montrer que le régime de glissement partiel favoriserait les déformations. Les concentrations de contraintes de cisaillement s'accumulent préférentiellement dans les creux et notamment dans la zone de transition (zone rouge). Les crêtes en contact intime avec la contre face ne seraient pas soumises à de telles sollicitations.

## 5 Conclusions

Les deux couches d'oxydes incolores et jaunes obtenus par faisceau laser présentent des rugosités voisines, des épaisseurs proches, des morphologies analogues, ainsi qu'un comportement semblable en frottement. Comme les couches incolores sont moins oxydées en surface que les couches jaunes, elles présentent moins de phases d'oxyde de titane. Aussi, les phases présentent dans la couche incolore lorsqu'elles sont soumises à un nombre de cycles de frottement plus ou moins important, n'évoluent pas, alors que les phases d'oxydes de titane de la couche jaune situées vers les creux ou dans la zone de transition creux – crêtes soumises à ces mêmes contraintes tendent à s'oxyder afin de donner préférentiellement du dioxyde de titane sous la forme anatase.

## Références

- Courant B., Benayoun, S. 1999 Surface treatment of titanium by laser irradiation to improve resistance to dry-sliding friction. *Wear* **236**, 39-46.
- Del Pino, A., Serra, P., Morenza J.L. 2002 *Applied Surface Science* **197-198**, 887-890
- Fouvry, S. 1994 Analysis of sliding behaviour for fretting loadings: determination of transition criteria, Elsevier Sequoia.
- Kofstad, P. 1988 High temperature corrosion. London. Elsevier
- Langlade, C., Vannes, A.B., Kraft J.-M. et al. 1998 Surface Coating Technologie 100/101, 383
- Lavisse, L., Grevey, D., Langlade, C., et al 2002 *Applied Surface Science* **186**, 150-155
- Lavisse, L., Jouvard, J.-M., Imhoff, L. et al. 2007 Pulsed laser growth and characterization of thin films on titanium substrates. *Applied Surface Science*, accepted 2007
- Pillon, G.-P., Han, A., Vannes, B., et al. 2005 Comportement en fretting d'un couple acier polycarbonate traité par faisceau Laser. **In** Congrès Français de mécanique. Troyes, Septembre 2005 (CD-Rom)

