

# Performances tribologiques de revêtements éco-conçus

N. SERRES<sup>a</sup>, F. HLAWKA<sup>a</sup>, A. CORNET<sup>a</sup>, S. COSTIL<sup>b</sup>, C. LANGLADE<sup>b</sup>, F. MACHI<sup>c</sup>

a. INSA de Strasbourg - LGéCo - LISS, 24 boulevard de la Victoire, 67000 STRASBOURG

b. LERMPS - UTBM, Site de Sévenans, 90010 BELFORT

c. IREPA LASER, Pôle API - Parc d'Innovation, 67400 ILLKIRCH

## Résumé :

*Le règlement REACH prévoit la suppression du chrome VI en 2010. Des dépôts métalliques par voie sèche palliatifs au chrome dur sont proposés ici en justifiant leur comportement environnemental par analyse du cycle de vie. La tenue au frottement de dépôts de NiCrBSi réalisés en projection thermique peut être améliorée par une technologie hybride (plasma, laser) permettant de maîtriser la porosité et réduire l'usure.*

## Abstract :

*The REACH regulation foresees the removal of hexavalent chromium in 2010. In this study, alternatives to hard chromium plating are proposed by dry processes and their environmental behavior is justified with a life cycle assessment. The friction behaviour of NiCrBSi coatings carried out by thermal spraying can be improved by a hybrid technology (plasma, laser) to control the porosity and reduce the wear rate.*

**Mots clefs :** éco-conception, analyse de cycle de vie, projection plasma, rechargement laser, usure

## 1 Introduction

Le traitement de surface est un secteur de l'industrie mécanique où l'environnement ne doit plus être seulement considéré comme une contrainte mais aussi comme source d'innovation et de développement. Il génère souvent encore des rejets et des déchets toxiques de plus en plus soumis aux directives européennes et leur réduction s'avère essentielle. Ainsi, le chrome hexavalent, récemment interdit dans les produits par les directives VHU, RoHS, DEEE, a été classé comme substance hautement toxique ( $T^+$ ) [1], menaçant l'existence des bains électrolytiques de chromage dur utilisant l'anhydride chromique. Parmi les solutions déjà proposées pour remplacer ces dépôts de chrome dur réduisant efficacement l'usure des pièces mécaniques [2], figurent les traitements de surface par voie sèche, tels que la projection thermique ou le rechargement laser [3-6]. La projection thermique consiste à injecter de la poudre dans un plasma à très grande vitesse et haute température [7], en créant des gouttelettes venant s'empiler sur le substrat pour former un dépôt lamellaire. La projection plasma atmosphérique (APS) a été utilisée dans cette étude. La structure de ces dépôts est généralement poreuse, et contient des particules infondues. En rechargement laser (RL) [8] la poudre injectée fond dans le faisceau laser focalisé sur la surface du substrat. Le déplacement relatif pièce-faisceau permet de former un cordon dense et homogène dont la légère dilution garantit une cohésion parfaite au substrat. La projection plasma et le rechargement laser sont donc deux technologies complémentaires qu'il est possible de coupler afin de réduire la porosité gênante des dépôts APS plasma dont la microstructure limite certaines applications mécaniques [7].

Le but de l'éco-conception, appliquée depuis peu aux traitements de surface, est de réduire les impacts environnementaux des dépôts tout en gardant leurs spécificités techniques [9, 10]. Par rapport au dépôt de chrome dur, la projection thermique réduit le nombre d'étapes pour réaliser le dépôt, diminue les émissions polluantes dans l'air, supprime le traitement de l'eau et les déchets solides. Le bilan environnemental chiffré des dépôts nécessite une analyse de cycle de vie (ACV) normalisée totalisant leurs aspects environnementaux (énergie, matériaux, rejets, ...) et leurs impacts à chaque étape du cycle de vie [11]. Cette étude propose donc le choix d'un matériau substitutif au chrome dur justifié par ACV et sa caractérisation tribologique, qu'il soit déposé par projection APS, rechargement laser ou traitement hybride.

## 2 Procédure expérimentale

### 2.1 Réalisation des analyses de cycle de vie

L'analyse du cycle de vie (ACV), outil normalisé (ISO 14040 et ISO 14044), permet d'évaluer les performances environnementales de produits ou de processus suivant différents critères. Les frontières de l'étude sont présentées (figure 1). L'unité fonctionnelle (U.F.) servant de référence a été choisie pour chaque dépôt. Elle consiste ici à recouvrir la surface d'un pion d'acier C38 ( $S = 491 \text{ mm}^2$ ) d'un dépôt épais ( $380 \mu\text{m}$  pour la projection thermique,  $900 \mu\text{m}$  pour le rechargement laser et  $250 \mu\text{m}$  pour le chrome dur).

Après inventaire de tous les entrants et les sortants à l'intérieur du périmètre de l'étude, ceux-ci sont analysés pour quantifier les impacts sur l'environnement. L'ACV de cette étude a été réalisée avec le logiciel SimaPro 7.1., couplé à la méthodologie Eco-Indicator 99 [12] pour modéliser les impacts sur les ressources, la dégradation des écosystèmes et la santé humaine. Pour chacune de ces catégories d'impacts, différentes sous-catégories (consommations de ressources minérales et d'énergies fossiles, réchauffement climatique, dégradation de la couche d'ozone, acidification et eutrophisation, modification de la biodiversité, risque de cancers...) sont évaluées. L'impact sur la santé humaine est mesuré en DALY (Disability Adjusted Life Years), équivalent d'une année de vie saine perdue. L'impact sur l'écosystème, mesuré en PAF/PDF (Potentially Affected / Disappeared Fraction) représente le pourcentage d'espèces disparues sur un secteur défini à cause de perturbations environnementales. Enfin, l'impact sur les ressources est mesuré en MJ. Chaque étape utile à la réalisation d'un dépôt induit des dommages environnementaux, mais pas seulement sur une catégorie d'impact. Par exemple, le transport des poudres cause des dommages aux ressources (consommations de carburant), mais aussi à l'écosystème (biodiversité dégradée par le  $\text{CO}_2$ , les  $\text{NO}_x$ , les particules)... et à la santé humaine (asthme, cancers...). Pour chaque donnée intégrée dans l'ACV, le logiciel quantifie ces dommages selon chaque impact et les compte en point par unité fonctionnelle (Pt/U.F.).

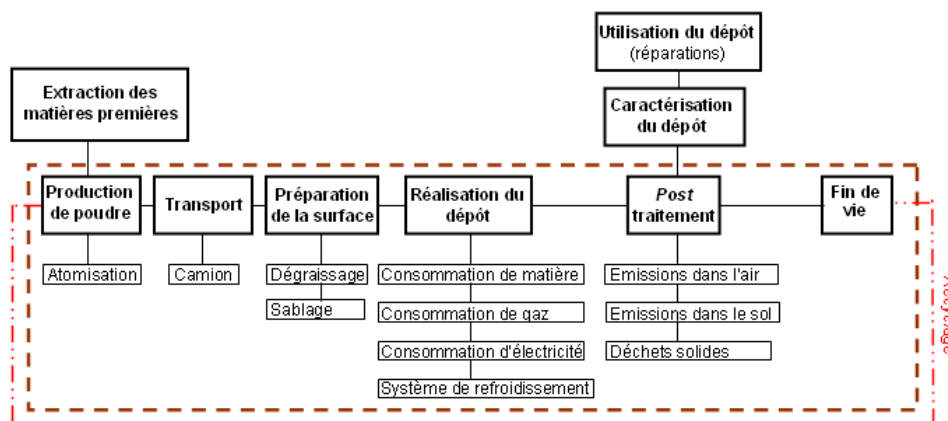


FIG. 1 – Frontière de l'étude.

### 2.2 Réalisation des dépôts

Des dépôts métalliques de NiCrBSi ont été réalisés par trois technologies : projection plasma, rechargement laser et refusion *a posteriori* de dépôts plasma. La composition chimique des différents alliages de NiCrBSi est répertoriée dans le tableau 1.

Poudre	Composition chimique (% en masse)						
	C	Ni	Fe	Cr	Si	B	O
NiCrBSi (RL)	0.72	73.55	4.13	14.02	4.40	3.13	0.05
NiCrBSi (APS)	0.76	72.33	3.87	15.16	4.65	3.19	0.043
	Morphologie	Distribution granulométrique des poudres					
NiCrBSi (RL)	Sphérique	comprise entre 53 et 125 $\mu\text{m}$ ( $d_{50} = 71 \mu\text{m}$ )					
NiCrBSi (APS)	Sphérique	comprise entre 20 et 63 $\mu\text{m}$ ( $d_{50} = 45 \mu\text{m}$ )					

TAB. 1 – Composition chimique et distribution granulométrique des poudres utilisées pour l'étude.

Les dépôts RL sont réalisés avec un laser à diodes de 3kW Laserline, équipé d'une buse coaxiale IREPA LASER. Les échantillons sont soumis à un mouvement de translation. Une focale  $4 \times 2 \text{ mm}^2$  est utilisée.

Les dépôts APS sont réalisés avec une torche de projection F4 Sulzer Metco. Avant l'essai, les échantillons sont dégraissés à l'aide de solvants (acétone et alcool), puis sablés avec de l'alumine type corindon pour obtenir une rugosité moyenne  $R_a \sim 5 \mu\text{m}$ . Cette préparation est nécessaire à l'ancrage mécanique du dépôt sur le substrat. Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en rotation. La torche, fixée sur un robot 6 axes, vient balayer les échantillons avec un mouvement axial. La poudre est injectée verticalement dans le plasma à l'aide d'argon. Pour la refusion *a posteriori* (APS-Ref.), une focale de  $4 \times 2 \text{ mm}^2$  a été utilisée pour garantir une large zone refondue.

## 2.3 Essais d'usure

Par la suite le potentiel de résistance à l'usure des différents dépôts a été testé à l'aide d'un tribomètre de type pion disque. Ces essais consistaient à faire frotter une bille d'acier 100Cr6 ( $\varnothing = 6 \text{ mm}$ ) sur les dépôts de NiCrBSi à une vitesse de  $50 \text{ cm/s}$ , sous une pression de  $2 \text{ N}$ , sur une distance de  $10 \text{ km}$ . Quatre essais ont été réalisés pour en assurer la reproductibilité. Un polissage mécanique préalable des échantillons a été effectué pour obtenir une surface poli miroir ( $R_a \sim 0,2 \mu\text{m}$ ). Cette étape essentielle réduit le taux d'aspérités de la surface des échantillons et les efforts de friction entre la bille et le dépôt. Les essais ont été menés à température ambiante, sous pression atmosphérique et sans lubrification. Les sillons d'usure obtenus ont ensuite été observés au MEB, équipé d'une sonde EDX.

## 3 Résultats et discussion

### 3.1 Choix du matériau de l'étude

Des alternatives aux dépôts électrolytiques de chrome durs ont été proposées [5]. Les carbures dans une matrice métallique (WC-12Co et  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ ) ainsi que l'alliage de cobalt Tribaloy (T-400) ont en particulier montré de bonnes performances mécaniques et tribologiques. Ces dépôts sont généralement réalisés par projection HVOF, pour des applications dans le secteur aéronautique. Cependant d'autres matériaux peuvent être recherchés pour des applications dans d'autres domaines. L'alliage auto-fondant NiCrBSi est potentiellement un bon candidat, d'un point de vue environnemental, car la présence de B et de Si augmente les propriétés auto-fondantes de l'alliage. De plus, cet alliage est utilisé dans des applications où la résistance à l'usure et à la corrosion est désirée [13]. Le point de fusion est réduit ( $T_f = 1050^\circ\text{C}$ ) par la présence d'une phase eutectique de B (3,6% en masse) [14], ce qui permet de réduire sensiblement les consommations énergétiques. Les performances environnementales des matériaux évoqués peuvent être modélisées avec le logiciel SimPro (figure 2). Pour la projection HVOF, les données sont prises dans la littérature [5].

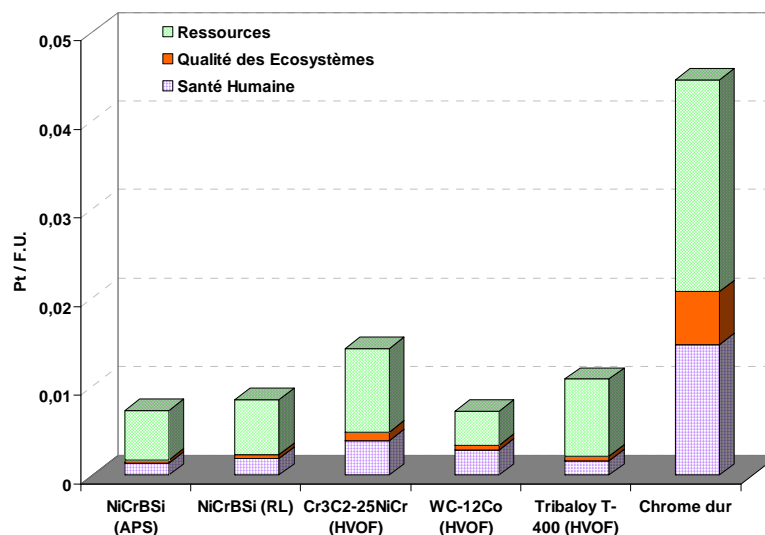


FIG. 2 – Analyse environnementale de différents traitements de surface par voie sèche par rapport au dépôt électrolytique de chrome dur [2, 5].

Les données nécessaires à l'évaluation environnementale des dépôts électrolytiques de chrome dur ont été extraits de la littérature [2]. Cette technologie nécessite plusieurs étapes pour obtenir le dépôt et une dizaine

de bains sont utilisés. Après chaque étape, plusieurs rinçages interviennent.

La poudre utilisée en projection plasma et en rechargement laser est obtenue par atomisation d'une phase liquide en fusion. Ce process nécessite l'utilisation d'un gaz (Ar) et une pression de 25 bars, le débit de matière atomisée est compris entre 60 et 250 kg/h. Les poudres sont produites à une distance de 450 km du laboratoire où sont réalisés les dépôts plasma et 300 km pour les essais de rechargement laser. Le transport de ces poudres s'effectue par la route, en camion.

La figure 2 met en évidence que les dépôts réalisés par voie sèche ont un meilleur comportement environnemental que le dépôt électrolytique. La réduction est de l'ordre de 75%. Dans tous les cas, l'impact le plus lourd est celui sur les ressources, lié à la consommation de matières premières et d'énergie. Une forte diminution est constatée par rapport aux dépôts électrolytiques. Les dépôts par voie sèche nécessitent moins de matières premières, ce qui est plus favorable pour les écosystèmes et la santé humaine.

L'alliage NiCrBSi a un bon comportement environnemental. Cela est dû d'une part à la technologie de déposition utilisée, mais aussi à la composition chimique de cet alliage, qui permet d'utiliser moins de matière première pour faire le dépôt. De plus, le silicium est très présent dans la croûte terrestre, alors que Ni, Cr et B sont présents en quantité inférieure à 1%. Le recyclage est donc une importante source d'approvisionnement de ces matériaux, ce qui permet de réduire aussi l'impact sur les ressources.

Par ailleurs, Montavon *et al.* [10] ont démontré la faible différence environnementale entre des dépôts réalisés par projection plasma et par projection HVOF. La figure 2 permet de constater la supériorité (10%) environnementale de la projection plasma face au rechargement laser, en comparant les deux dépôts de NiCrBSi. L'épaisseur de ces deux dépôts n'est pas la même, mais cet écart est surtout dû à la différence des consommations énergétiques.

La figure 2 montre aussi le bon comportement environnemental du WC-12Co surtout au niveau des ressources car le tungstène se recycle très bien. Cependant une limite de l'ACV est ici atteinte, car l'aspect économique n'est jamais considéré, et les dépôts de WC-12Co sont très chers. Certes l'aspect environnemental est important mais il ne doit pas faire oublier l'aspect économique, d'autant plus que les dépôts électrolytiques sont peu chers. Enfin, la durée de vie du dépôt n'est pas prise en compte pour cette analyse. Si un dépôt doit être réparé ou remplacé régulièrement dans le cycle de vie d'une pièce mécanique, cela aura certainement un impact sur l'ACV du dépôt. A la suite de ces résultats, le matériau retenu pour la suite de l'étude est l'alliage NiCrBSi, dont la tenue à l'usure est exposée ci-après.

### 3.2 Structure des dépôts

Les propriétés mécaniques des dépôts et notamment la résistance à l'usure vont dépendre de leur microstructure, elle-même étroitement liée au traitement de surface appliqué. Les structures des différents dépôts observées au MEB sont présentées à la figure 3. Les dépôts plasma de structure lamellaire exhibent des fissures et des particules infondues, défauts habituels avec cette technologie. La porosité des dépôts, déterminée avec la norme ASTM E2109 est de  $2,6 \pm 0,2$  %. Au contraire, les dépôts obtenus en rechargement laser sont très denses, non fissurés, de structure dendritique. Enfin, les échantillons refondus, sont également denses. L'ancrage mécanique des dépôts plasma est remplacé par une liaison métallique entre le dépôt et le substrat.

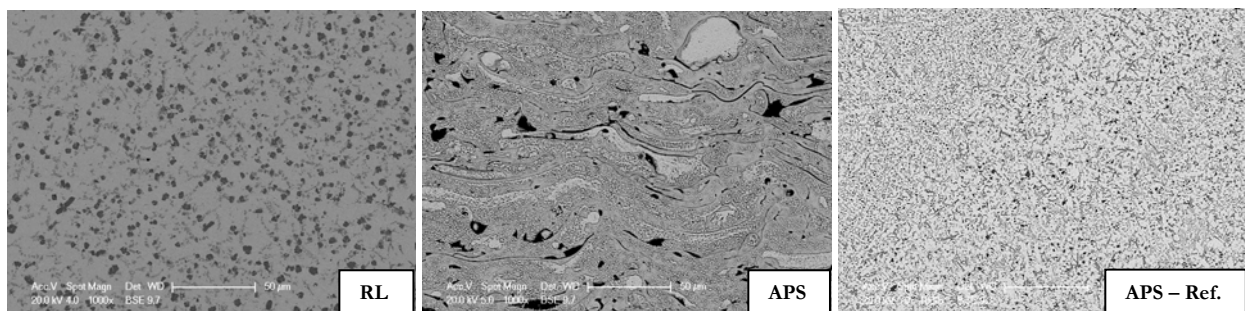


FIG. 3 – Coupes métallographiques (x1000) de dépôts de NiCrBSi obtenus par différents process.

### 3.3 Essais tribologiques

Des essais de frottement linéaire avec un tribomètre de type pion disque ont été réalisés. Pour les trois types

de dépôts, les valeurs de coefficient dynamique de frottement sont relativement élevées ( $0,5 < \mu < 0,7$ ), stables avec la distance des essais, et reproductibles. En revanche, les mécanismes d'usure diffèrent. Les dépôts obtenus par rechargement laser montrent une présence d'oxydes dans les sillons (tableau 2). L'analyse EDX effectuée sur les débris (figure 4), révèle un pourcentage massique d'O de 19 %. Cependant, le dépôt n'est ni fissuré, ni arraché. Le procédé de rechargement laser confère au dépôt de bonnes propriétés mécaniques. Des essais de nanoindentation ont permis de déterminer un module d'élasticité de  $218 \pm 6$  GPa. De plus, la dureté de ce dépôt est de  $837 \pm 75$  Hv<sub>100</sub>. Par ailleurs, l'analyse de la bille (figure 5) révèle également une présence d'oxygène, mais ses débris contiennent du nickel ne pouvant provenir que du dépôt. Toutes ces observations, permettent de conclure à un mécanisme d'usure par oxydation, un régime d'usure douce [15]. Dans le cas des dépôts plasma refondus par laser, on retrouve un mécanisme d'usure par oxydation (figure 4 et tableau 2). Notons que la refusion augmente significativement la dureté du dépôt ( $826 \pm 62$  Hv<sub>100</sub> pour le dépôt refondu contre  $682 \pm 66$  Hv<sub>100</sub> pour le dépôt plasma).

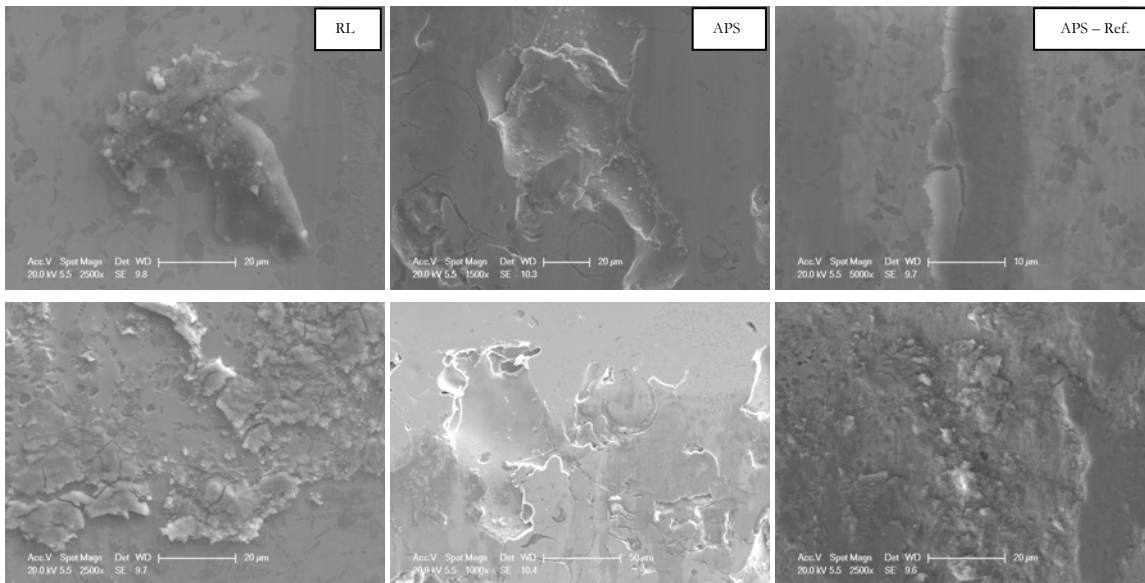


FIG. 4 – Morphologie des sillons d'usure de dépôts de NiCrBSi obtenu par voie sèche.

Elément	Ni60-RL		Ni60-APS		Ni60-APS-Ref.	
	Dépôt	Sillon	Dépôt	Sillon	Dépôt	Sillon
<b>O</b>	0	4,77	2,56	4,77	0	5,23
<b>Si</b>	4,81	4,28	4,83	4,64	4,52	4,18
<b>Cr</b>	16,14	15,50	14,71	14,29	15,10	14,43
<b>Fe</b>	6,05	5,72	4,03	5,35	7,57	5,61
<b>Ni</b>	73,01	69,74	73,87	70,95	72,81	70,55

TAB. 2 – Composition chimique des sillons d'usure des différents échantillons (pourcentages massiques).

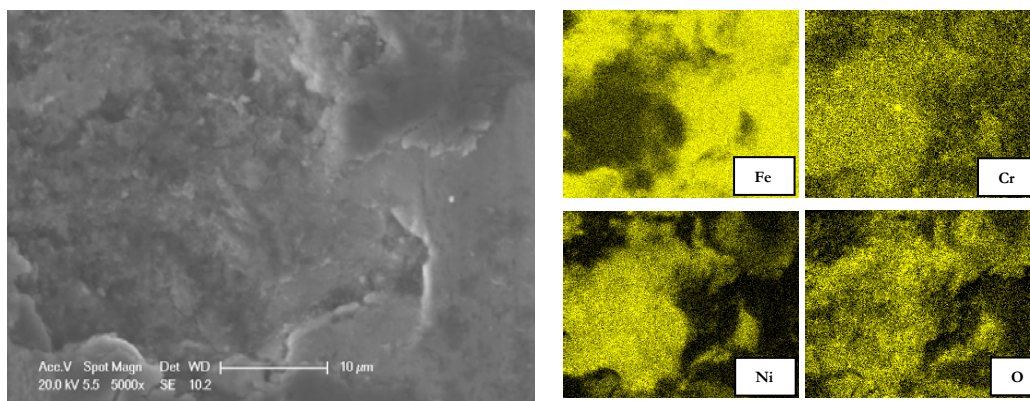


FIG. 5 – Cartographie des éléments chimiques présents à la surface d'une bille en acier 100Cr6 qui a frotté sur un dépôt de NiCrBSi obtenu par rechargement laser.

Par contre, la porosité des dépôts plasma (figure 3) altère fortement les performances mécaniques de ces échantillons. Cette porosité confère au dépôt une dureté non uniforme de  $682 \pm 66$  Hv<sub>100</sub>. Planche *et al.* [13] ont mis en évidence un module d'Young (E) de  $55 \pm 6$  GPa sur des dépôts plasma de NiCrBSi obtenu dans des conditions similaires, bien inférieur à celui des dépôts laser. La bille en acier 100Cr6 ayant les caractéristiques suivantes  $E = 205$  GPa et  $\nu = 0,3$ , la contrainte de cisaillement est de 155 MPa. Les sillons des dépôts plasma sont altérés et des cavités d'une cinquantaine de microns sont observées (figure 4), correspondant à la granulométrie de la poudre utilisée en projection. Durant l'essai tribologique, des particules infondues sont donc arrachées, laissant la place à des cavités. L'usure des dépôts plasma correspond donc plus à de la délamination par fatigue.

## 4 Conclusion

Dans cette étude, les bonnes performances environnementales de traitements de surface par voie sèche ont été démontrées par ACV. Les dépôts de NiCrBSi, obtenus en projection plasma APS et en rechargement laser sont environ 75% plus propres que les dépôts chromés électrolytiques, avec une légère supériorité pour l'APS. En outre, ces dépôts résistent bien à l'usure. Les dépôts obtenus par APS présentent un mécanisme d'usure qui s'apparente à de la délamination par fatigue, en revanche, les dépôts rechargés laser présentent un mécanisme d'usure par oxydation douce, ce qui leur offre un taux d'usure plus faible. Par contre, le post traitement laser augmente les propriétés mécaniques des dépôts plasma. Comparativement, les dépôts de chrome dur présentent une résistance au frottement inférieure, en raison des pertes de volume liées à la structure fissurée emblématique de ce type de dépôts électrolytiques. Il est donc difficile de choisir entre les deux types de traitements de surface par voie sèche : protection contre l'usure ou protection de l'environnement ? Ce dernier point va devenir une nécessité de plus en plus forte dans l'industrie.

## Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement la Région Alsace pour le financement de ce travail dans le cadre du projet ECOSURE, ainsi que le pôle Véhicule du Futur qui a labellisé ce projet.

## Références

- [1] Règlement REACH n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil.
- [2] P. Morisset, *Chromage dur et décoratif, 4e édition*. CETIM, 1993.
- [3] J.A. Picas, A. Forn, and G. Matthäus, HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves, *Wear*, **261**(5-6), p 477-484, 2006.
- [4] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvardi, and S. Riccò, Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **200**(9), p 2995–3009, 2006.
- [5] T. Sahraoui *et al.*, Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty), *J. Mat. Process. Technol.*, **152**(1), p 43-55, 2004.
- [6] N. Espallargas *et al.*, Cr3C2–NiCr and WC–Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion–corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol.*, **202**(8), p 1405-1417, 2008.
- [7] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 2nd Edition*. Wiley, 2008.
- [8] L. Pawlowski, Thick Laser Coatings: A Review, *J. of Therm. Spray Technol.*, **8**(2), p 279-295, 1999.
- [9] F. Hlawka, E. Bassaine, M. Jourdon, and A. Cornet, Life Cycle Assessment: a new approach in the choice of surface treatments, Proceedings of the SMT 21, Paris, 2007.
- [10] G. Montavon, A. Vardelle, N. Krishnan, P. Ulloa, S. Costil, and H. Liao, Life cycle assessment (LCA) of thermal sprayed and chromium electroplated coatings, Proceedings of the ITSC, Seattle, 2006.
- [11] E. Harscoet and D. Froelich, Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA), *J. Clean. Prod.*, **16**(12), p 1294-1305, 2007.
- [12] PRÉ-Consultants, The Eco-indicator 99: A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. A Methodology Report, 2001.
- [13] M.P. Planche *et al.*, Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes, *Surf. Coat. Technol.*, **200**(7), p 2465-2473, 2005.
- [14] J.M. Miguel, J.M. Guilemany, and S. Vizcaino, Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, *Tribo. Int.*, **36**(3), p 181-187, 2003.
- [15] T.F.J. Quinn, Computational methods applied to oxidational wear, *Wear*, **199**(2), p 169-180, 1996.