

PROPOSITION DE SUJET DE THESE - ECOLE DOCTORALE GALILEE – CAMPAGNE 2022

Sujet proposé	Amélioration des propriétés tribologiques du titane par un traitement de surface combiné Laser Shock Peening (L.S.P) et Oxygen Boost Diffusion (O.B.D)
Spécialité du doctorat	<i>Science des Matériaux</i>
Composante	<i>Institut Galilée – Université Sorbonne Paris Nord</i>
Ecole doctorale	« Sciences, Technologies, Santé – Galilée »
Encadrement :	B. BACROIX (DR CNRS), directrice, T. DA SILVA BOTELHO (PR Supméca) co-directeur, Avec la participation de M. REDOLFI (MCF HDR) et D. CHAUBET (MCF)
Coordonnées directrice de thèse	brigitte.bacroix@lspm.cnrs.fr ou brigitte.bacroix@univ-paris13.fr LSPM, bat L2, 1 ^{er} étage ; tel : 01 49 40 34 66
Laboratoire d'accueil	LSPM- UPR 3407 CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Institut Galilée, bat L1 et L2 99 av. J B Clément, 93430 Villetaneuse
Collaborations	Laboratoires PIMM (ENSAM Paris) et QUARTZ (SupMéca St Ouen)
Mots clefs	Laser Shock Peening ; Oxygen Boost Diffusion ; Propriétés tribologiques ; Titane et Oxygène.

OBJECTIFS DE LA THESE :

Développement d'un procédé de traitement de surface du titane visant à améliorer ses propriétés tribologiques tout en préservant ses propriétés mécaniques. Il consiste en un prétraitement mécanique de Laser Shock Peening (L.S.P), suivi d'un traitement de diffusion stimulée de l'oxygène (Oxygen Boost Diffusion ou O.B.D). L'étape d'oxydation de l'O.B.D sera assistée par plasma micro-ondes d'oxygène pour accélérer la cinétique d'oxydation et de diffusion de l'oxygène à température modérée.

DESCRIPTIF DU PROJET DE THESE :

***Problème posé**

Le titane et ses alliages sont principalement connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques (résistance mécanique, tenue en fatigue, déformabilité) et leur légèreté. Cependant leurs propriétés tribologiques (résistance au frottement et à l'usure) sont médiocres.

Divers procédés ont été développés pour y remédier [1], parmi lesquels le durcissement structural par l'oxygène. La méthode de diffusion stimulée d'oxygène (Oxygen Boost Diffusion) proposée par Dong [2] a ainsi suscité un intérêt qui reste vif. La première étape d'oxydation permet de former une couche d'oxyde surmontant une Zone de Diffusion de l'Oxygène (O.D.Z). La deuxième étape fait croître considérablement la profondeur de l'O.D.Z grâce à la décomposition de l'oxyde. Ce procédé permet d'accroître significativement les propriétés tribologiques du titane et de ses alliages [2-8].

Cependant cette amélioration s'accompagne quasi-systématiquement d'une dégradation des propriétés mécaniques et de la tenue en fatigue [2, 5]. L'origine de ces détériorations, souvent discutée, est généralement attribuée au grossissement des grains en raison des traitements thermiques longs et à température élevée utilisés [9]. Le durcissement excessif dans la partie supérieure de l'O.D.Z est également invoqué [8,9].

***Etat de l'art et stratégie de la thèse :**

Les stratégies visant à limiter les températures et les durées des deux étapes se sont heurtées aux exigences contradictoires de la diffusion de l'oxygène et de la limitation de la croissance des grains. Certains auteurs se sont alors tournés vers l'apport de courts-circuits de diffusion par des procédés de nano-structuration de la surface avant l'oxydation tels que le grenailage ultrasonique (S.M.A.T) [7, 8]. Malheureusement, si l'amélioration des propriétés tribologiques est bien au rendez-vous, il n'y a pas préservation de la tenue en fatigue, la maîtrise du grossissement de grain s'avérant difficile, particulièrement dans l'O.D.Z [8]. La difficulté est donc de réussir à **produire un affinement microstructural robuste pendant le traitement d'O.B.D** ce qui implique de choisir judicieusement le mode d'affinement et de limiter les températures du traitement O.B.D.

C'est pourquoi, dans la poursuite d'études menées au laboratoire [3] pour améliorer la méthode de Dong, nous proposons de développer un **procédé combiné choc laser et O.B.D accéléré** où nous utiliserons un **prétraitement mécanique par choc laser (L.S.P)**, qui sera mené en collaboration avec le laboratoire PIMM de l'ENSAM-ParisTech, en s'inspirant des conditions énergétiques utilisées par Kanjer [10].

Pour compléter l'effet des courts-circuits de diffusion apportés par le choc laser nous proposons une amélioration de l'étape O.B.D en **accélérant l'oxydation par assistance plasma micro-ondes**. En effet pour limiter l'évolution microstructurale et favoriser l'adhérence de l'oxyde, il est souhaitable d'oxyder à des températures modérées (500-600°C) où les cinétiques sont lentes. Nous devons donc accélérer l'apport d'oxygène par oxydation. A cet effet l'utilisation d'un plasma d'oxygène généré par micro-ondes offre l'avantage d'apporter directement au métal une grande quantité d'espèces réactives. **La cinétique d'oxydation est ainsi considérablement accélérée par comparaison à une oxydation thermique à même température [11,12].** Cette accélération est également confirmée par nos travaux menés dans le cadre du projet Emergent du Labex SEAM PlasTiOx où nous avons utilisé l'un des réacteurs plasma développés au LSPM [13].

Par la suite, la synergie du pré-traitement par L.S.P et de l'oxydation accélérée par assistance plasma pourra permettre d'obtenir une profondeur de l'O.D.Z accrue, et réduire ainsi la température et la durée de la **dernière étape de diffusion sous vide** qui est celle qui affecte le plus la microstructure.

*Objectifs généraux et perspectives :

Ce projet s'inscrit dans une démarche originale transversale à plusieurs domaines scientifiques : lasers, interactions plasma/surfaces, science et génie des matériaux.

L'étude devrait permettre de lever un verrou technologique : améliorer à la fois les propriétés tribologiques du titane et préserver sa résistance mécanique. Elle développera un procédé de traitement de surface combiné : choc laser et durcissement structural par l'oxygène où on s'intéressera particulièrement à la compréhension de la relation microstructure/résistance tribologique.

*Déroulement de la thèse :

Le travail expérimental comprendra les tâches suivantes :

- Prétraitement par choc laser des échantillons, validation des conditions utilisées par Kanjer (collaboration PIMM Ensam ParisTech). Etude de l'évolution de la microstructure en condition de traitement O.B.D.
- Oxydation assistée plasma pour différentes températures et durées sur états prétraités L.S.P ou non.
- Optimisation de la durée et de la température du recuit final de diffusion.
- Caractérisation microstructurales et mécaniques aux différentes étapes : en surface et sur la tranche, Diffraction X : composition oxyde, variations des paramètres du Ti, contraintes résiduelles ; AFM : rugosité, MEB-FEG, EDX : profils O ; nano-dureté.
- Etude des propriétés tribologiques par scratch-tests (collaboration QUARTZ, Supméca St Ouen) et comparaison des performances aux différentes étapes. Mise en relations avec les caractérisations microstructurales, et les profils d'oxygène associés.
- On s'intéressera aux rôles respectifs de la couche d'oxyde, de l'ODZ, au profil d'oxygène, mais aussi à celui des différents modes de durcissements (affinement structural, interstitiel en solution solide) vis-à-vis des propriétés tribologiques.
- Les conditions d'intérêt pourront alors être sélectionnées pour des essais tribologiques en fretting.

*Equipes concernées et collaborations

Le projet de thèse s'inscrit dans la continuité du **projet émergent du LABEX-SEAM, le projet PlasTiOx** (Diffusion stimulée par procédé PLASma pour l'OXYdation du Titane) porté par D.Chaubet et M Rédolfi qui s'achève en octobre 2022.

Au LSPM le projet de thèse s'appuiera sur le potentiel important de caractérisation du laboratoire et bénéficiera de l'association de compétences en **mécanique des matériaux** (traitements thermomécaniques, caractérisation mécanique, mesure et analyse de contraintes résiduelles) et en **génie des procédés** (interactions plasma – surface, optimisation de dispositifs expérimentaux, modélisation associée) développés sur deux axes de recherches :

- Axe MECAMETA, **LSPM**, B. Bacroix (directrice de thèse), et D. Chaubet spécialistes de l'étude des liens entre propriétés mécaniques et traitements thermomécaniques.
- Axe PPANAM, **LSPM**, M. Redolfi, spécialiste de l'étude des interactions plasma – surface.

L'étude s'appuiera également sur le soutien de la Fédération Francilienne de Mécanique, au travers de l'initiation d'une collaboration avec le **laboratoire PIMM de l'ENSAM-ParisTech** pour les pré-traitements par Laser-Shock-Peening, et de la poursuite d'une collaboration avec le **laboratoire Quartz de Supméca, St Ouen**, pour la caractérisation des propriétés tribologiques.

Références Bibliographiques :

- [1] X.Liu, P.K.Chu, C.Ding, Materials Science and Engineering (2004), R47, 49-121. DOI:10.1016/j.msere.2004.11.001.
- [2] H. Dong, X.Y.Li, Materials Science and Engineering (2000), A280, 303-310.
- [3] B. Bacroix, M. Lahmari, G. Inglebert, I. L. Caron, Wear (2011), 271, 2720-2727, DOI :10.1016/j.wear.2011.05.016.
- [4] S.Zabler, Materials Characterization (2011), 62, 1205-1213, DOI:10.1016/j.matchar.2011.10.012.
- [5] H.Hornberger et al., Mat.Sc & Eng. A630 (2015), 51-57, DOI :10.1016/j.msea.2015.02.006
- [6] R.Yazdi et al, Tribology Letters 67 (2019), 101, DOI : 10.1007/s11249-019-1214-3
- [7] Y-F Jia et al, Corrosion Science 157 (2019), 256-267, DOI : 10.1016/j.corsci.2019.05.020
- [8] X-F Teng et al, Scientific Reports, 11, 17840, (2021), DOI : 10.1038/s41598-021-97255-x
- [9] Y.Jiang et al, Surfaces and Interfaces 25 (2021), 101248 ; DOI : 10.1016/j.surfin.2021.101248
- [10] A.Kanjer et al, Surfaces & Coatings Technology, 326 (2017) 146-155 ; DOI : 10.1016/j.surfcoat.2017.07.042
- [11] E.J.Ekoi, C.Stallard, I.Reid, D.P.Dolling, , Surface &Coatings Technology (2017), 325, 299-307, DOI:10.1016/j.surfcoat.2017.06.046.
- [12] B.H.Q. Dang, M.Rahman, D. MacElroy, D.P.Dowling, Surface &Coatings Technology (2012), 206, 4113-4118, DOI:10.1016/j.surfcoat.2012.04.003.
- [13] M.Redolfi et al, poster à Materials Research Society Fall Meeting and Exhibit. November 29th- December 2nd, (2021), Boston, USA.