



Formation par traitement de surface par laser d'une couche de chromine sur un alliage base nickel pour limiter le relâchement des cations en circuit primaire.

Lucille Gouton

► To cite this version:

Lucille Gouton. Formation par traitement de surface par laser d'une couche de chromine sur un alliage base nickel pour limiter le relâchement des cations en circuit primaire.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2015. Français. NNT : 2015ENAM0034 . tel-01310981

HAL Id: tel-01310981

<https://pastel.hal.science/tel-01310981>

Submitted on 3 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité “ Mécanique-Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Lucille GOUTON

Le 9 novembre 2015

**Formation par traitement de surface par laser
d'une couche de chromine sur un alliage base nickel
pour limiter le relâchement des cations en circuit primaire.**

Directeurs de thèse : **Véronique FAVIER, Patrice Peyre**
Co-encadrement de la thèse : **Nadège CARON, Wilfried Pacquentin**

Jury

M. Vincent VIGNAL

M. Dominique DALOZ

Mme. Cécile LANGLADE

Mme. Nadège CARON

M. Morgan DAL

Mme. Véronique FAVIER

M. Wilfried PACQUENTIN

M. Patrice PEYRE

M. Marc FOUCAULT

M. Charles BRUSSIEUX

Directeur de Recherche

Professeur des Universités

Professeur des Universités

Chef de Projet

Maître de conférences

Professeur des Universités

Ingénieur de recherche

Directeur de recherche

Ingénieur de recherche

Ingénieur de recherche

Laboratoire Carnot

Institut Jean Lamour

IRTES - LERMP

CEA Saclay

ENSAM-PIMM

ENSAM-PIMM

CEA Saclay

ENSAM-PIMM

AREVA NP

AREVA NP

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Invité

**Arts et Métiers ParisTech - Campus de Paris
Laboratoire PIMM**

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Ce travail de thèse, s'inscrit dans un projet GENTR cofinancé par AREVA. Il a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers (LISL) au CEA de Saclay, au Centre Technique d'AREVA NP au Creusot et en partenariat avec l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, sur le campus de Paris.

Tout d'abord, je remercie les membres du jury, à commencer par Vincent Vignal (Directeur de Recherche au Laboratoire Carnot, Université de Bourgogne) pour l'intérêt qu'il a porté à ces travaux et pour avoir assuré la présidence du jury de cette thèse, Mr Dominique Daloz (Professeur des Universités à l'Institut Jean Lamour, Université de Lorraine) et Mme Cécile Langlade (Professeur des Universités à l'IRTES – LERMPS, à l'Université Technologique de Belfort – Montbéliard) pour leur apport scientifique en tant que rapporteurs de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Nadège Caron, qui m'a encadrée tout au long de cette thèse. Elle a toujours su prendre le temps de répondre à mes questions ou du moins m'aiguiller pour trouver une réponse. Je la remercie pour son honnêteté, que cela soit pour que je m'améliore ou pour me féliciter.

Cette gratitude s'adresse également à Véronique Favier et Patrice Peyre, pour leur temps, leur soutien et leurs conseils, surtout lors de l'écriture de ce manuscrit.

Je remercie Wilfried Pacquentin, Hicham Maskrot et Gilles Moutier pour leur encadrement scientifique et administratif au quotidien au LISL., ainsi qu'à tous les ingénieurs et techniciens du Département de Physico Chimie (CEA Saclay) qui sont intervenus dans ma thèse. Je tiens à citer certains d'entre eux : Cécile Blanc, Eric Destrel, Catherine Gallou, Christine Guéneau, Christian Lascoutouna, Frédéric Miserque, Céline Quéré, Michel Tabarant et Jérôme Varlet.

Je remercie aussi les docteurs, ingénieurs et techniciens que j'ai côtoyés à l'ENSAM. Un grand Merci à Morgan Dal pour son expertise en simulation numérique et pour ses conseils de jeune docteur, ainsi qu'à Cyril Gorny pour les manip laser.

De la même manière, je remercie les ingénieurs et techniciens du Centre Technique du Creusot Flory-Anne Bareda, Bénédicte Brugier, Charles Brussieux, Marc Foucault et Eric Martin pour leur contribution à la réalisation d'essais en milieu primaire et aux analyses des échantillons traités laser.

Remerciements

Cette expérience scientifique est aussi une expérience humaine, pour cela, mes remerciements s'adressent à tous les doctorants et stagiaires que j'ai rencontrés au CEA et à l'ENSAM, tous particulièrement, sous forme de liste non exhaustive, Alexis, Damien, Emeric, Jean Baptiste, Liana, Magali, Maria, Pathum, Sang, Sebastián, Sébastien.

Enfin, mes remerciements les plus affectueux sont pour ces quelques personnes qui n'ont pas besoin d'être citées pour se reconnaître.

A mes meilleur(e)s ami(e)s

A mes parents,

A Mémé Lili,

A Colette et Daniel,

A Damien et Maëlle,

Table des matières

TABLE DES MATIERES.....	I
NOMENCLATURE.....	V
TABLE DES FIGURES.....	VII
TABLE DES TABLEAUX.....	XV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART	5
1.1 L'alliage 690	5
1.1.1 Composition chimique et application industrielle	6
1.1.2 Comportement des alliages à base nickel dans le milieu primaire	7
1.1.3 Oxydation gazeuse de l'alliage 690 et autres alliages à base nickel	12
1.1.4 Traitements de surface sur l'alliage 690	14
1.2 Interaction laser-matière – Phénomènes physiques mis en jeu.....	18
1.2.1 Absorption du rayonnement.....	18
1.2.2 Différents types de traitements de surfaces par laser	19
1.2.3 Principes physiques de la fusion et de la vaporisation par laser.....	20
1.2.4 Principes physiques de solidification rapide lors d'une interaction laser-matière	24
1.3 Effets induits par la fusion superficielle par laser sur des alliages à base fer ou nickel	27
1.3.1 Principe de la fusion superficielle par laser	27
1.3.2 Effets microstructuraux de la fusion superficielle par laser.....	28
1.3.3 Effets chimiques de la fusion superficielle par laser.....	29
1.4 Synthèse de l'état de l'art et verrous	34
CHAPITRE 2. STRATEGIE EXPERIMENTALE.....	37
2.1 Matériau et préparation de surface	37
2.1.1 Échantillons plans	38
2.1.2 Préparation de la surface avant traitement laser	40

Table des matières

2.1.3	Mesures d'absorptivité	41
2.2	Traitements de surfaces par laser nano pulsé	44
2.2.1	Montage expérimental	44
2.2.2	Détermination de la distance focale	45
2.2.3	Conditions des traitements de fusion superficielle par laser nano pulsé	49
2.2.4	Traitements sous argon et collecte des aérosols	51
2.3	Traitements de surfaces par laser milli pulsé	53
2.3.1	Montage expérimental	53
2.3.2	Conditions des traitements de fusion superficielle par laser milli pulsé	54
2.4	Caractérisation des surfaces traitées par laser	56
2.4.1	Microscopie interférométrique	57
2.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
2.4.3	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	59
2.4.4	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	61
2.4.5	Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL).....	61
2.4.6	Spectrométrie de photoélectrons X (XPS).....	63
2.4.7	Microscopie électronique en transmission (MET)	63
2.4.8	Spectrométrie à torche à plasma (ICP OES)	65
2.5	Mesures de nickel relâché au contact du milieu primaire.....	65
 CHAPITRE 3. ANALYSES DES MODIFICATIONS SUPERFICIELLES APPORTEES PAR LES TRAITEMENTS DE FUSION SUPERFICIELLE PAR LASER NANO PULSE		69
3.1	Influence de la puissance du faisceau laser	69
3.1.1	Analyse morphologique et microstructurale de mono impacts	69
3.1.2	Analyse morphologique et microstructurale de surfaces traitées au laser avec 50 % de recouvrement.....	74
3.1.3	Analyse chimique de surfaces traitées au laser avec 50 % de recouvrement	77
3.1.4	Bilan : choix d'une puissance permettant d'augmenter le rapport Cr/Ni	80
3.2	Influence du taux de recouvrement	82
3.2.1	Analyse morphologique et microstructurale de surfaces traitées avec une puissance de 8.8 W	82
3.2.2	Analyse chimique des surfaces traitées au laser avec une puissance de 8.8 W	84
3.2.3	Etude en coupe de la couche d'oxyde formée avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.....	87
3.2.4	Bilan : optimisation du taux de recouvrement pour $P = 8.8 W$	94

3.3	Influence de l'atmosphère	95
3.3.1	Analyse morphologique et microstructurale de surfaces traitées sous argon	96
3.3.2	Analyse chimique de surfaces traitées sous argon	97
3.4	Conclusion intermédiaire	100
3.5	Tenue de la couche formée par fusion superficielle par laser au contact du milieu primaire.....	101
3.5.1	Caractéristiques de la surface traitée avant test	101
3.5.2	Relâchement du nickel.....	104
3.5.3	Analyses microstructurales après séjour dans PETER	107
3.5.4	Analyses chimiques après séjour dans PETER	108
3.6	Conclusion	113
 CHAPITRE 4. CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DE LA FORMATION D'UNE COUCHE D'OXYDE PAR TRAITEMENTS DE FUSION SUPERFICIELLE PAR LASER...117		
4.1	Récupération des aérosols sous argon	118
4.1.1	Analyse expérimentale.....	118
4.1.2	Apport de cette étude.....	122
4.2	Calculs thermodynamiques	123
4.2.1	Chemin de solidification à l'équilibre.....	124
4.2.2	Chemin de solidification selon le modèle de Gulliver-Scheil	125
4.2.3	Solidification à l'équilibre sous air	127
4.3	Interactions avec le laser milli pulsé.....	128
4.3.1	Etude de mono impacts en régime milli pulsé.....	129
4.3.2	Traitements de fusion superficielle par laser avec des durées d'impulsion de 0.3 ms et 0.5 ms	135
4.3.3	Conclusion intermédiaire	146
4.4	Simulation numérique de la fusion superficielle par laser nano pulsé.....	148
4.4.1	Modèle numérique	149
4.4.2	Méthode ALE (Arbitrary Lagrangian - Eulerian)	150
4.4.3	Problème thermique	151
4.4.4	Problème hydrodynamique	154
4.4.5	Paramètres matériau du modèle	156
4.4.6	Résultats numériques et vérification expérimentale	158
4.4.7	Conclusion intermédiaire	164
4.5	Conclusion	165

CHAPITRE 5. DISCUSSION GENERALE	167
5.1 Comparaisons des caractéristiques du traitement de fusion par laser dans les régimes nano et milli pulsés.....	167
5.2 Description physique des mono impacts	168
5.3 Formation de la couche d'oxyde	169
5.4 Comportement des surfaces dans PETER	170
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	173
REFERENCES	177
ANNEXES	191

Nomenclature

Absorptivité	A
Arbitrary Lagrangian and Eulerian	ALE
Chaleur latente de fusion	L_f
Chaleur latente de vaporisation	L_v
Chaleur massique à pression constante	C_p
Coefficient de dilatation thermique	α_0
Coefficient d'échange thermique	h_{cv}
Coefficient d'expansion volumique du matériau	β
Coefficient représentant un phénomène de rétrodiffusion	β_r
Conductivité thermique	λ
Constante cinétique	k
Constante des gaz parfaits	R
Coordonnées	x, y, z, u, v
Déplacement selon r, z	dr, dz
Dérivée de sigma par rapport à T	γ
Diamètres	$d_{...}$
Diffraction des électrons rétrodiffusés	$EBSD$
Diffusion thermique	DT
Distance entre deux centres d'impacts	d
Durée d'impulsion	dp
Durée d'impulsion à mi-hauteur (140 ns)	τ
Eclairement maximal déposé par impact laser	I_{max}
Electrons rétrodiffusés	BSE
Electrons secondaires	SE
Enthalpie	H
Epaisseur	e
Epaisseur de la zone fondue	h_{liq}
faisceau d'ions focalisé	FIB
Flottabilité	F_B
Fluence	F
Flux convectif	φ_{conv}
Flux évaporation	φ_{evap}
Forces volumiques	F_v
Fréquence	f
Fusion superficielle par laser	FSL
Générateur de vapeur	GV
Gradient thermique	G
Gravité	g
Heaviside	Hev
Imagerie filtrée en énergie	$EFTEM$
Intensité laser absorbée	I_{abs}

Intensité du laser	φ_{th}
Constante de Stefan-Boltzmann	σ_{SB}
Légère variation	ε
Longueur	L
Longueur d'onde	λ
Masse molaire	M
Masse volumique	ρ
Microscopie électronique à balayage	<i>MEB</i>
Microscopie électronique en transmission	<i>MET</i>
Paramètre de maille	a
Parties par milliard	<i>ppb</i>
Parties par million	<i>ppm</i>
Plateforme d'ETudE du Relâchement	<i>PETER</i>
Pression	$P_{...}$
Puissance	$P_{...}$
Rayon	r
Rayonnement	φ_{ryt}
Réflectivité totale	R_{tot}
Répartition spatiale de l'éclairement	$I(r)$
Répartition temporelle de la source laser	$I(t)$
Rugosité moyenne	Ra
Scanning Transmission Electron Microscopy	<i>STEM</i>
Source	q_0
Spectrométrie à décharge luminescente	<i>SDL</i>
Spectrométrie de masse à ionisation secondaire	<i>SIMS</i>
Spectrométrie de photo électrons X	<i>XPS</i>
Spectroscopie de pertes d'énergies des électrons	<i>EELS</i>
Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	<i>EDS</i>
Surface	S
Taux de recouvrement	LR
Température	T
Temps	t
Tension d'accélération	HV
Tension de surface	σ
Transformée de Fourier	<i>FFT</i>
Variation	Δ
Viscosité	μ
Vitesse dans le bain liquide	$V_{...}$

Table des figures

Figure 1.1 : Schéma d'un générateur de vapeur dans une centrale nucléaire (ASN, 2015).	7
Figure 1.2 : Oxydation d'un alliage à base nickel dans le milieu primaire (Proust, et al., 2008).	8
Figure 1.3 : Relâchement de produits de corrosion dans le milieu primaire (Engler, et al., 2008).	10
Figure 1.4 : Utilisation des lasers en fonction de la densité de puissance et du temps d'interaction d'après (Laurens, et al., 1995).	19
Figure 1.5 : Formation d'un cratère lors de l'interaction laser-matière pendant une impulsion (Klien, et al., 2009).	21
Figure 1.6 : Evolution des microstructures en fonction de la vitesse de déplacement de l'interface solide-liquide (Malicot, 2008).	25
Figure 1.7 : Cartographie de microstructure pour un superalliage base Nickel CMSX4. La fenêtre expérimentale représentée en grisé correspondant à un procédé de fusion laser en régime continu (Mokadem, 2004).	26
Figure 1.8 : Schéma de la Fusion Superficielle par Laser (Peyre, et al., 2012).	27
Figure 2.1 : Profils de concentration en éléments majoritaires en fonction de la profondeur d'une surface en alliage 690, $Cr/Ni = 0.5$ de la surface vers le cœur.	39
Figure 2.2 : Mesures au microscope interférométrique (a) de l'intérieur du tube, (b) de la plaque après polissage fin et (c) de la plaque après polissage avec une pâte diamant.	40
Figure 2.3 : Photo du montage de la mesure de la réflectivité diffuse.	42
Figure 2.4 : Absorptivité relative de l'échantillon d'alliage 690 en fonction de la rugosité moyenne R_a	43

Figure 2.5 : Photo du montage expérimental permettant de traiter les surfaces au laser (l'ensemble 'laser et tête galvanométrique' est couvert d'un capot lors des traitements)...	45
Figure 2.6 : Détermination de la zone focale du faisceau laser à l'aide d'une plaque peinte.	46
Figure 2.7 : Alignement de la caméra CCD sur le faisceau laser.	47
Figure 2.8 : Représentation du faisceau laser en fonction de la distance entre la tête galvanométrique et la caméra, de part et d'autre du point focal.	47
Figure 2.9 : Détermination graphique de la distance focale du faisceau laser.....	48
Figure 2.10 : Représentation spatiale du faisceau laser et lissage des profils gaussiens horizontaux et verticaux mesurés expérimentalement avec une caméra CCD.....	48
Figure 2.11 : Recouvrement d'impacts pour LR = 50% , LR = 70% et LR = 90%	49
Figure 2.12 : Photo du montage permettant de collecter les aérosols.	52
Figure 2.13 : Distribution Homogène dit « Top Hat » de l'énergie du faisceau laser milli pulsé.	54
Figure 2.14 : Schéma de fonctionnement de l'interféromètre de type (a) « Michelson » et (b) « Mirau ».	57
Figure 2.15 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB.	59
Figure 2.16 : indexation cristallographique d'un échantillon (Brisset, et al., 2008).....	60
Figure 2.17 : Schéma de la Plateforme d'ÉTudE du Relâchement – PETER.	66
Figure 2.18 : Pression et température dans PETER pendant les trois phases de fonctionnement.	67
Figure 3.1 : Impacts laser en coupe transverse (interférométrie à lumière blanche) pour des puissances moyennes de (a) 10 W et (b) 16 W	70
Figure 3.2 : Evolution des diamètres et profondeurs des zones en fonction de la puissance.	71

Figure 3.3 : Observations microstructurales de mono impacts et report des diamètres des zones en fonction de la puissance : le diamètre de la zone centrale en vert correspond au cratère, le diamètre de la couronne est en bleu, le diamètre de la zone périphérique est en rose et le diamètre de la zone éclairée est en gris.	72
Figure 3.4 : Report des zones sur la distribution d'énergie du faisceau laser et calcul des seuils.	73
Figure 3.5 : Observations microstructurales des marches au centre et au bord de mono impacts.	73
Figure 3.6 : (a) Mesures de rugosité de surfaces pour une puissance de 16W à l'aide de l'interféromètre à lumière blanche. (b) Valeurs moyennes des Ra en fonction de la puissance moyenne.....	75
Figure 3.7 : Observations microstructurales des surfaces traitées avec LR = 50 % et P = 7 W (a) en vue d'ensemble et (b) en ciblant un précipité.	76
Figure 3.8 : Observations microstructurales des surfaces traitées avec LR = 50 % et P = 16 W (a) en vue d'ensemble et (b) en grandissant la couronne.	76
Figure 3.9 : Profils de concentration en éléments majoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec un taux de recouvrement de 50 % et une puissance de 8.8 W	77
Figure 3.10 : Profils Cr/Ni des échantillons traités au laser avec un taux de recouvrement de 50 %	79
Figure 3.11 : Rapport Cr/Ni et épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la puissance pour un taux de recouvrement de 50 %	79
Figure 3.12 : Profils de concentration en éléments minoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec LR = 50 % et P = 8.8 W	80
Figure 3.13 : Rugosité de la surface en fonction du taux de recouvrement.	82

Figure 3.14 : Observations microstructurales des surfaces traitées avec $P = 8.8 W$ et (a, b) $LR = 80 \%$ et (c, d) $LR = 90 \%$	84
Figure 3.15 : Profils de concentration en éléments majoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec $P = 8.8 W$ et $LR = 70 \%$	85
Figure 3.16 : Profils Cr/Ni des échantillons traités au laser avec une $P = 8.8 W$	85
Figure 3.17 : Rapport $Cr/Nimax$ et épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du taux de recouvrement pour une puissance de 8.8 W.....	86
Figure 3.18 : Observations en coupe de l'extrême-surface traitée avec une puissance de $8.8 W$ et un taux de recouvrement de 90% (BSE).	87
Figure 3.19 : Vue de dessus de l'endroit où est prélevée la lame mince pour l'analyse au MET.	88
Figure 3.20 : Observation de la lame mince en mode STEM-HAADF de la couche d'oxyde formée par traitement laser avec une puissance de $8.8 W$ et un taux de recouvrement de 90%	88
Figure 3.21 : Image STEM-HAADF et son profil EDS à travers l'extrême-surface traitée avec une puissance de $8.8 W$ et un taux de recouvrement de 90%	89
Figure 3.22 : Analyse de la zone 2 dans la couche d'oxyde par diffraction électronique.....	90
Figure 3.23 : Observation MET (champ clair) de la couche d'oxyde supérieure formée par traitement laser avec une puissance de $8.8 W$ et un taux de recouvrement de 90%	90
Figure 3.24 : Analyse de la couche d'oxyde formée par traitement laser avec une puissance de $8.8 W$ et un taux de recouvrement de 90% par a) diffraction électronique et b) EELS.....	92
Figure 3.25 : Analyse FFT de précipités dans la matrice métallique formés par traitement laser avec une puissance de $8.8 W$ et un taux de recouvrement de 90%	93
Figure 3.26 : Rugosité de la surface en fonction de l'atmosphère et de la puissance moyenne.	96

Table des figures

Figure 3.27 : Observations microstructurales des surfaces traitées laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 % (a) sous air et (b) sous argon.....	97
Figure 3.28 : Rapport Cr/Ni en fonction de la puissance et du taux de recouvrement pour les traitements sous air et sous argon.....	98
Figure 3.29 : Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la puissance et du taux de recouvrement pour les traitements sous air et sous argon.....	99
Figure 3.30 : Observations microstructurales de surfaces traitées laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 %.	101
Figure 3.31 : Spectres XPS de la surface non traitée et de la surface traitée avec le laser nano pulsé et une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 %	102
Figure 3.32 : Vitesse de relâchement du nickel au cours du temps pendant la phase nominale.	105
Figure 3.33 : Bilan des quantités de nickel relâché pendant les trois phases.	105
Figure 3.34 : Observations microstructurales de la surface non traitée après séjour dans PETER.....	107
Figure 3.35 : Observations microstructurales de la surface traitée laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 % après séjour dans PETER.....	108
Figure 3.36 : Profils de composition chimique des échantillons de référence et traités par fusion superficielle par laser, après séjour dans PETER.....	109
Figure 3.37 : Spectres XPS de la surface non traitée et de la surface traitée laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 % , après passage dans PETER.	110
Figure 3.38 : Schéma des couches d'oxyde formées sur les surfaces traitées et non traitées avant et après séjour dans PETER	112
Figure 4.1 : Profils de concentration en éléments majoritaires pour un traitement laser sous argon avec une puissance de 14.2 W et un taux de recouvrement de 70 %.....	119

Figure 4.2 : Evolution molaire des phases en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique.....	124
Figure 4.3 : Proportion de phase solide FCC dans la phase liquide selon le modèle de Gulliver-Scheil.	126
Figure 4.4 : Proportion en chrome, fer et nickel dans la phase liquide selon le modèle de Gulliver-Scheil.....	126
Figure 4.5 : Fractions de phases lors de la solidification sous air.	127
Figure 4.6 : Changements de phases pendant et après l'impulsion laser lorsque la durée d'impulsion est de 0.5 ms et la puissance crête de 600 W.....	129
Figure 4.7 : Représentation 3D d'un mono-impact pour une durée d'impulsion de 0.3 ms et une puissance de 600 W	131
Figure 4.8 : Représentation 3D d'un mono-impact pour une durée d'impulsion de 0.5 ms et une puissance de 600 W	132
Figure 4.9 : Représentation d'impacts laser et leurs zones 1 et 2 concentriques pour une puissance de 400 W et une durée d'impulsion de (a) 0.3 ms et (b) 0.5 ms	134
Figure 4.10 : Observations microstructurales des (a) plans de glissement, (b) gouttes circulaires, (c) précipités rectangulaires et (d) cristaux tétraédriques et octaédriques.	135
Figure 4.11 : Mesures de rugosité de la surface pour (a) $P_{crête} = 320 W$, $dp = 0.3 ms$ et $LR = 50 \%$ et (b) $P_{crête} = 400 W$, $dp = 0.5 ms$ et $LR = 70 \%$	136
Figure 4.12 : Observations microstructurales de centres d'impacts pour $dp = 300 \mu s$ et $P_{crête} = 320 W$	138
Figure 4.13 : Observations microstructurales de centres d'impacts pour une durée d'impulsion de 300 μs et une puissance de 600 W	139
Figure 4.14 : Observations microstructurales en mode composition d'une couronne (a) en vue de dessus et (b, c et d) en coupe transverse.	140

Figure 4.15 : Profil de composition par analyse des électrons Auger de la surface vers le cœur.	141
Figure 4.16 : Analyse Auger des éléments dans la couronne pour $dp = 500 \mu s$ – $P_{crête} = 400 W$ – $LR = 70 \%$	142
Figure 4.17 : Analyse de l’affinement des grains dans la couronne et la désorientation de ces grains.	143
Figure 4.18 : Profils de concentration en éléments majoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec $dp = 500 \mu s$, $P_{crête} = 400 W$ et $LR = 70 \%$	144
Figure 4.19 : Profils Cr/Ni des échantillons traités au laser milli pulsé avec une durée d’impulsion de $320 \mu s$ et $500 \mu s$	145
Figure 4.20 : Profils de concentration en éléments minoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec $dp = 500 \mu s$, $P_{crête} = 400 W$ et $LR = 70 \%$	146
Figure 4.21 : Géométrie et maillage de la géométrie 2D rectangulaire avec 21 530 éléments.	150
Figure 4.22 : Attribution des conditions aux limites concernant le déplacement des frontières.	151
Figure 4.23 : Attribution des conditions aux limites concernant la répartition de la température et équation de la chaleur.	154
Figure 4.24 : Attribution des conditions aux limites et équations de continuité et de Navier-Stokes concernant le problème hydrodynamique.....	156
Figure 4.25 : Représentations graphiques des propriétés thermiques de l’alliage 690 en fonction de la température.....	157
Figure 4.26 : Formation de l’impact laser nano pulsé avec une puissance de 16 W	159
Figure 4.27 : Comparaison des géométries de l’impact laser expérimental (à gauche) et numérique (à droite).....	162

Table des figures

Figure 4.28 : Comparaison des géométries des cratères expérimentaux et numériques en fonction de la puissance moyenne du faisceau laser gaussien.....	162
Figure 4.29 : Profils d'impacts laser pour différentes température de vaporisation.	163
Figure 4.30 : Comparaison des volumes des cratères et des couronnes expérimentaux et numériques en fonction de la puissance moyenne du faisceau laser gaussien.	164

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Composition chimique théorique de l'alliage 690 (Special Metals Corporation, 2009).....	6
Tableau 1.2 : Caractéristiques de la surface permettant de limiter le relâchement du nickel.	12
Tableau 1.3 : Comportement d'une couche d'oxyde formée à l'aide de différents traitements, avant et après test de corrosion (Guinard, et al., 2000).	16
Tableau 2.1 : Composition chimique de la plaque et du tube d'alliage 690 (% massique).	38
Tableau 2.2 : Nomenclature ISO des papiers de polissage et le diamètre des grains correspondant.	40
Tableau 2.3 : Rugosité moyenne de la plaque rectifiée, la surface interne du tube et des échantillons polis avec différents papiers de polissage.	41
Tableau 2.4 : Synthèse des résultats de l'expérience reliant la rugosité moyenne et l'absorptivité.	42
Tableau 2.5 : Vitesse de balayage et distance interlignes en fonction du taux de recouvrement.	50
Tableau 2.6 : Fluence, puissance crête et densité de puissance délivrées par le faisceau laser en fonction de la puissance moyenne mesurée.	51
Tableau 2.7 : Nombre d'échantillons par condition de traitement sous argon.	52
Tableau 2.8 : Vitesse de balayage (v) et distance interlignes (d) en fonction du taux de recouvrement (LR).....	54
Tableau 2.9 : Fluence, puissance crête et densité de puissance délivrées par le faisceau laser en fonction de sa puissance moyenne pour une durée d'impulsion de 300 μs	55

Tableau 2.10 : Fluence, puissance crête et densité de puissance délivrées par le faisceau laser en fonction de sa puissance moyenne pour une durée d'impulsion de 0.5 ms.	55
Tableau 2.11 : Paramètres des traitements de surfaces par laser milli pulsé.	56
Tableau 3.1 : Dimensions des mono impacts en fonction de la puissance.....	71
Tableau 3.2 : Analyse EDS d'un précipité Ti(C,N).	76
Tableau 3.3 : Modifications topographiques et chimiques induites par traitement laser en fonction de la puissance pour LR = 50 %	81
Tableau 3.4 : Tableau récapitulatif des modifications topographique et chimiques induites par traitement laser en fonction du taux de recouvrement.	95
Tableau 3.5 : Modifications topographiques et chimiques induites par traitement laser sous argon.....	99
Tableau 3.6 : Contributions du nickel et du chrome sous forme oxydée ou non en surface d'échantillons non traités et traités laser, %Ni + %Cr = 100%	103
Tableau 3.7 : Composition chimique des effluents en phase de montée en température...	106
Tableau 3.8 : Contributions des éléments de l'alliage 690 sous forme oxydée en surface d'échantillons non traités et traités par fusion superficielle par laser. %Cr + %Fe + %Ni + %Ti = 100%	111
Tableau 3.9 : Caractéristiques de la surface traitée avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 %	114
Tableau 4.1 : Teneurs massiques en fer sur filtre et en surface de l'alliage après traitement laser sous air et sous argon.	120
Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif du rapport Cr/Ni sur filtre et en surface de l'alliage après traitement laser sous argon et sous air.....	121
Tableau 4.3 : Durée de solidification et rugosité moyenne des mono impacts pour une durée d'impulsion de 0.3 ms	130

Table des figures

Tableau 4.4 : Durée de solidification et rugosité moyenne des mono impacts pour une durée d'impulsion de 500 μs	130
Tableau 4.5 : Dimensions d'un mono impact pour une durée d'impulsion de 0.3 ms	132
Tableau 4.6 : Dimensions d'un mono impact pour une durée d'impulsion de 0.5 ms	133
Tableau 4.7 : Rugosité des surfaces traitées au laser milli pulsé.	137
Tableau 4.8 : Propriétés des surfaces traitées par laser milli pulsé.....	145
Tableau 4.9 : Constantes physiques de l'alliage 690 provenant de 1 (Bonacina, et al., 1973), 2 (Girardot, 2014), 3 (Morville, 2013), 4 (Special Metals Corporation, 2009).....	158
Tableau 4.10 : Données déduites du modèle numérique.....	160
Tableau 4.11 : Dimensions des impacts laser calculées numériquement.	162
Tableau 4.12 : Modifications apportées par les traitements de surface par lasers nano pulsé et milli pulsé.	166
Tableau 5.1 : Paramètres des lasers utilisés dans l'étude de la fusion superficielle par laser.	167

Introduction

Depuis les années 1960, la corrosion sous contrainte des tubes de générateur de vapeur en alliage 600¹ a fait l'objet de nombreuses études. Diverses comparaisons entre des alliages base nickel avec différentes concentrations de chrome montrent que l'augmentation de la teneur en chrome de 16 % *massique* à 30 % *massique* améliore considérablement la résistance à la corrosion sous contrainte (Coriou, et al., 1959). Par conséquent, l'alliage 600 a été remplacé par l'alliage 690² dans la fabrication des tubes de générateur de vapeur, depuis les années 1990 (Bioulac, et al., 2004).

Une fois le générateur de vapeur en fonctionnement, la couche d'oxyde native évolue en surface interne des tubes dans lesquels circule le milieu primaire. Au contact du milieu primaire, l'oxydation de la surface de l'alliage résulte de l'équilibre entre deux mécanismes. Le premier se traduit par la croissance de la couche interne sous forme de spinelles, d'oxyde de nickel NiO et d'oxyde de chrome Cr_2O_3 épars. Le second est le relâchement des cations métalliques dans le milieu, ce qui entraîne une précipitation de spinelles ($X_{1+\delta}Y_{2-\delta}O_{4-\lambda}$), formant la couche externe en cas de saturation du milieu (Carette, et al., 2002).

La corrosion hydrothermale des matériaux à base nickel engendre la formation d'une couche d'oxyde duplex dont une couche interne riche en chrome et une couche externe formée majoritairement de spinelles mixtes de fer, nickel et chrome. La vitesse de relâchement des produits de corrosion est potentiellement limitée par la diffusion des ions métalliques dans la couche d'oxyde interne riche en chrome (Gardey, 1998) (Panter, 2002) (Soustelle, et al., 1999).

Le relâchement des produits de corrosion comme le nickel contamine le milieu primaire. En effet, la contamination principale du circuit primaire est liée au dépôt de cobalts radioactifs 58 et 60, à hauteur de quelques kilogrammes par cycle. Ces isotopes (^{58}Co et ^{60}Co) du cobalt proviennent respectivement du ^{58}Ni et du ^{59}Co . De plus, la maintenance du générateur de vapeur ne peut être effectuée que lorsque la contamination radioactive a diminué, ce qui

¹ 600 : alliage base nickel + 15% Cr 8 % Fe 1% Mn + C, Co, Cu, S, Si (Special Metals Corporation, 2008)

² 690 : alliage base nickel + 30% Cr 10% Fe + C, Cu, Mn, S, Si (Special Metals Corporation, 2009)

entraîne des arrêts de tranche plus longs et les pertes financières sont estimées à environ un million d'euros par jour d'arrêt (Engler, et al., 2008) (Proust, et al., 2008).

D'après des calculs de vitesse de diffusion du nickel à 300 °C dans les spinelles, la formation d'une couche d'oxyde de chrome continue et stable ralentirait d'un facteur 10^7 la diffusion du nickel vers le milieu primaire et permettrait ainsi de diminuer le temps d'arrêt des réacteurs (Hemmi, et al., 2012) (Sabioni, et al., 2008) (Moëglen, 2015).

Depuis les années 2000, des projets de recherches ont été menés dans le but d'élaborer une couche d'oxyde limitant le relâchement du nickel au contact du milieu primaire. Les premiers essais proposent de réaliser une première oxydation de la surface de l'alliage au contact du milieu primaire (Carette, 2002) (Gardey, 1998) (Panter, 2002). Plus récemment, des essais visant à favoriser l'oxydation du chrome en surface ont également été réalisés à différentes températures sous atmosphère contrôlée (Moëglen, 2015).

Dans cette étude, nous nous intéressons à la fusion superficielle par laser qui est une technique de traitement de surface sans apport de matière. Elle consiste à fondre la surface sur des épaisseurs comprises entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de micromètres, en fonction des propriétés du matériau traité et des conditions du traitement laser (longueur d'onde, durées d'impulsions, vitesses de balayage, puissance du faisceau laser). Par exemple, l'utilisation d'un laser nano pulsé permet de modifier la surface sur une épaisseur inférieure à 1 μm et ainsi de conserver les propriétés volumiques de l'alliage 690. Tandis que l'utilisation d'un laser milli pulsé permet de maintenir la surface à l'état liquide pendant plusieurs centaines de microsecondes, favorisant la pénétration de l'oxygène dans le bain liquide (Emi, et al., 1974).

A partir de ces éléments bibliographiques, le but de ces travaux de recherche est de fabriquer une couche d'oxyde de chrome limitant le relâchement du nickel à l'aide de traitements de surface par laser mais aussi de comprendre sa formation et de caractériser l'efficacité de cette couche au contact du milieu primaire.

L'étude paramétrique du traitement de surface par laser a permis de choisir des conditions de traitements. La démarche expérimentale est basée sur les caractérisations des surfaces traitées. L'optimisation des conditions du procédé laser est réalisée en fonction des propriétés

surfaciques induites par le traitement laser telles que la rugosité de la surface, l'épaisseur et la densité de la couche d'oxyde et l'enrichissement en chrome par rapport au nickel. L'analyse des modifications apportées par les traitements laser a aussi pour but de comprendre les mécanismes physiques intervenant pendant et après le passage du laser. En effet, les interactions laser-matière font intervenir un grand nombre de phénomènes multi-physiques comme la thermique, la métallurgie, la thermomécanique et la chimie ; ce qui rend sa compréhension et sa modélisation très complexes.

Etant donné que l'interaction entre un laser nano pulsé et l'alliage à base nickel a lieu pendant un temps très court ($< 1 \mu s$), il est presque impossible d'observer les modifications apportées par le laser pendant le traitement. Une étude numérique est alors menée en parallèle, dans le but de comprendre l'influence des conditions du traitement laser sur les modifications superficielles du matériau ciblé et de coupler les différents phénomènes physiques intervenant dans l'interaction laser-matière. La comparaison des résultats numériques avec les résultats expérimentaux doit alors permettre de valider les modèles numériques choisis dans la littérature pour simuler l'interaction laser-matière dans les conditions expérimentales.

Pour répondre aux objectifs fixés, la thèse est séparée en quatre chapitres distincts :

Le **premier chapitre** résume l'état de l'art en s'intéressant à l'oxydation gazeuse de l'alliage à base nickel et l'oxydation d'alliages à base nickel dans le milieu primaire puis les traitements de fusion superficielle par laser et les pistes de compréhension de l'interaction laser-matière.

Le **deuxième chapitre** décrit les techniques expérimentales pour traiter les surfaces des échantillons ainsi que le choix stratégique de différentes méthodes de caractérisation des échantillons avant et après traitement par laser nano pulsé et milli pulsé.

Le **troisième chapitre** explique la démarche utilisée pour proposer un traitement efficace contre le relâchement du nickel dans le milieu primaire suite à l'analyse des surfaces traitées par laser nano pulsé. Il présente également les résultats après un séjour d'un mois en contact avec le milieu primaire.

Le **quatrième chapitre** vise à expliquer les phénomènes physiques intervenant pendant et après l'impulsion laser par le biais d'expériences complémentaires ainsi que par la simulation utilisant la méthode des éléments finis de l'interaction laser-matière.

Chapitre 1. Etat de l'art

Cette première partie est consacrée à l'alliage 690 et à son utilisation dans le domaine du nucléaire. Son comportement en milieu primaire et son oxydation en phase gazeuse à haute température sont ensuite présentés. Enfin, les différents traitements proposés sur cet alliage pour diminuer la quantité de nickel relâché pendant l'immersion en milieu primaire sont résumés.

La deuxième partie présente les traitements de surface par laser. Tout d'abord, l'interaction laser alliage y est décrite expérimentalement et numériquement. Ensuite, l'utilisation de la fusion superficielle par laser pour augmenter la teneur en chrome en surface d'alliages base fer et base nickel est expliquée.

La troisième partie résume les résultats importants des deux premières parties et présente la problématique à laquelle cette étude est consacrée.

1.1 L'alliage 690

Depuis les années 1960, la corrosion sous contrainte des tubes de générateur de vapeur (GV) en alliage 600 est étudiée (Coriou, et al., 1959). Depuis les années 1970, l'alliage 600 fait l'objet de nombreuses études visant à améliorer sa résistance à la corrosion causant la fissuration des tubes de GV (Deleume, 2007). Diverses comparaisons entre des alliages base nickel avec différentes concentration de chrome montrent que l'augmentation de la teneur en chrome de 16 % *massique* à 30 % *massique* améliore considérablement la résistance à la corrosion sous contrainte (Coriou, et al., 1959) (Baldridge, et al., 2013) (Bioulac, et al., 2004) (Marchetti, 2007) (Page, et al., 1986) (Rebak, et al., 2004) (John Sedriks, 1975).

Depuis les années 1990, suite à de nombreuses études sur l'influence de la teneur en chrome dans les alliages à base nickel, l'alliage 600 est ainsi progressivement remplacé par l'alliage 690. En effet, ses performances mécaniques et sa résistance à la corrosion généralisée et sous contrainte ont permis de réduire le risque de défaillance des tubes, de réduire le volume des inspections en service et d'augmenter la tenue des réparations dans le temps (Bioulac, et al., 2004).

1.1.1 Composition chimique et application industrielle

Cet alliage, principalement composé de nickel, contient entre 27 % *massique* et 31 % *massique* de chrome et entre 7 % *massique* et 11 % *massique* de fer. D'autres éléments comme l'aluminium, le carbone, le manganèse, le silicium et le titane sont présents en très faible quantité ($< 0,5\%$). Le titane est utilisé pour favoriser une taille de grains homogène dans l'ensemble de l'alliage (Special Metals Corporation, 2009). Sa composition chimique est décrite dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Composition chimique théorique de l'alliage 690 (Special Metals Corporation, 2009).

Elément	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Cu	C	S	Ti	Al
% massique	58	27-30	7-11	0,5	0,5	0,5	0,05	0,015	0,02	0,02

L'alliage 690 est utilisé dans la fabrication de tôles, de tiges, de barres, d'électrodes de soudage de tuyaux et de tubes sans soudure. En effet, il est possible de le thermoformer à chaud de 1040 °C à 1230 °C, comme à froid à 870 °C (Special Metals Corporation, 2009). Ses propriétés mécaniques sont présentées en annexe (Annexe 1).

L'alliage 690 est dit immune à la corrosion sous contrainte dans de l'eau du milieu primaire (contenant du lithium et du bore) à haute température (325 °C) et haute pression (155 bars) (Machet, 2004), l'eau oxygénée à 288 °C (Page, et al., 1986) (Kuang, et al., 2011) ou l'eau hydrogénée (Lopez, et al., 2004), (Rebak, et al., 2004), dans lesquelles l'alliage forme une fine couche passive riche en oxyde de chrome, de fer et de nickel sous forme de spinelles (Martinelli, et al., 2008). C'est pourquoi il est utilisé dans la fabrication des tubes servant d'échangeur de chaleur entre le milieu primaire et le milieu secondaire (Figure 1.1) au niveau du GV dans une centrale nucléaire (Annexe 2).

D'autres observations expérimentales viennent compléter ces études qui prévoient la formation de la couche d'oxyde lors de l'immersion de l'alliage 690 dans le circuit primaire (Combrade, et al., 2005) (Kuang, et al., 2011) (Lefaix-Jeuland, et al., 2011).

Depuis les années 2000, la compréhension des mécanismes d'oxydation des alliages 600 et 690 dans le milieu primaire des REP a fait l'objet de plusieurs projets de recherche (Carette,

2002), (Delabrouille, 2004), (Deleume, 2007) (Gardey, 1998), (Machet, 2004), (Panter, 2002) résumés par Combrade et al. (Combrade, et al., 2005).

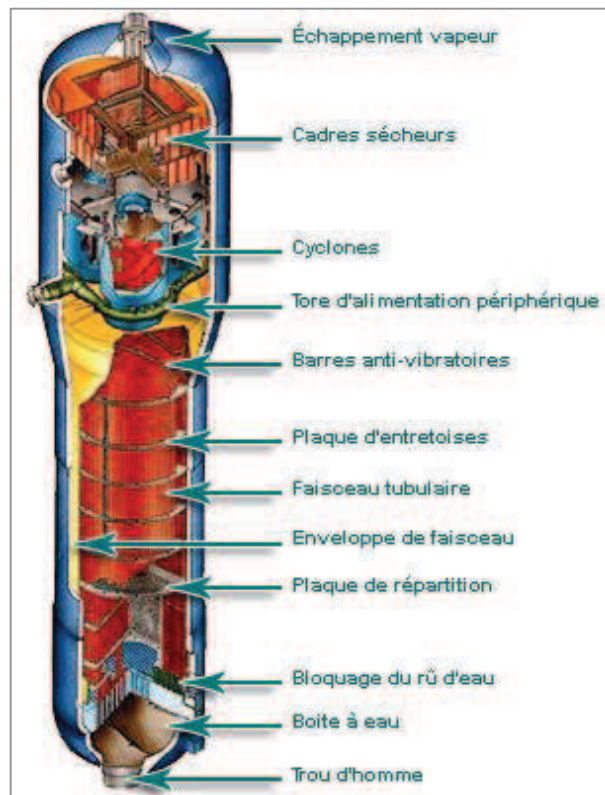


Figure 1.1 : Schéma d'un générateur de vapeur dans une centrale nucléaire (ASN, 2015).

1.1.2 Comportement des alliages à base nickel dans le milieu primaire

Le comportement de l'alliage 600 a fait l'objet de nombreuses études comparativement à l'alliage 690. Leur composition différant de 10 % à 15 % de chrome, les recherches plus récentes sur l'alliage 690 s'appuient sur les études menées sur l'alliage 600. Les résultats montrent que la couche d'oxyde se présente sous forme de trois couches (Figure 1.2) (Proust, et al., 2008).

La couche interne, adhérente et compacte, principalement composée de chrome, est protectrice si elle est continue. Cette fine couche de Cr_2O_3 est formée pendant les premiers stades de l'oxydation (Panter, 2002). Son épaisseur dépend fortement de la teneur en chrome dans l'alliage. En effet, elle est de 1.5 nm pour l'alliage 600 qui contient environ

15 %atomique de chrome et de 3 nm pour l'alliage 690 qui contient environ 30 %atomique de chrome (Combrade, et al., 2005).

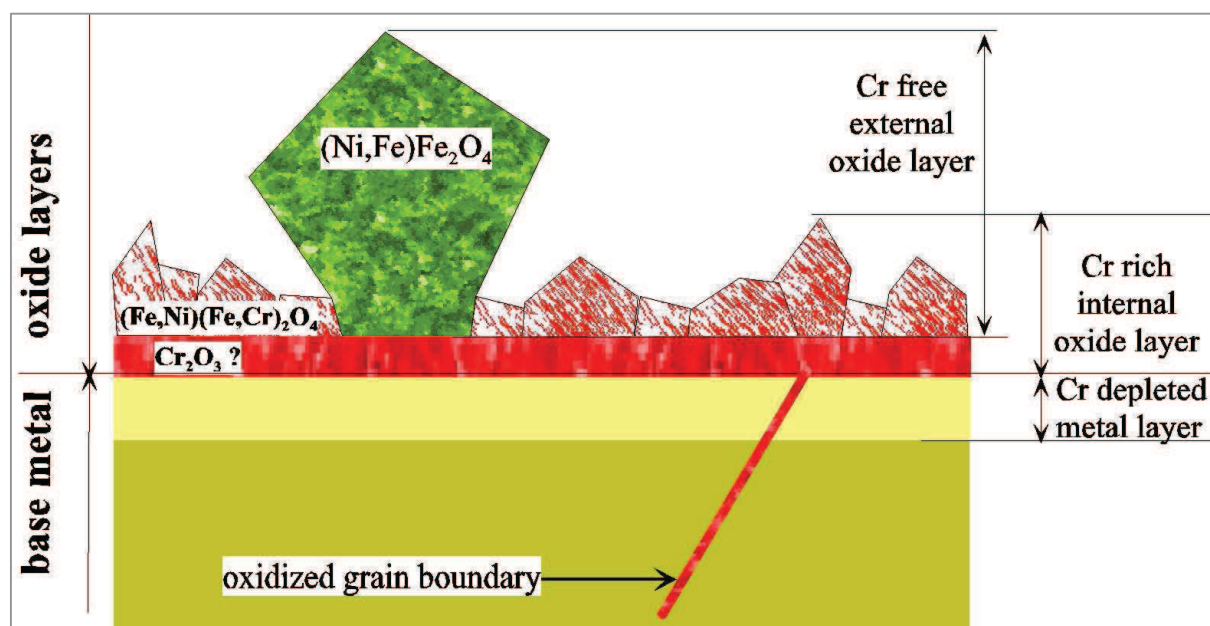


Figure 1.2 : Oxydation d'un alliage à base nickel dans le milieu primaire (Proust, et al., 2008).

Selon Gardey (Gardey, 1998) et Carette (Carette, 2002), la couche d'oxyde est plus épaisse sur une surface polie mécaniquement que sur une surface électropolie en raison de l'écrouissage qui réduit la taille des grains et augmente la densité de défauts en extrême-surface. Ces défauts accélèrent le processus d'oxydation en augmentant la quantité de joints de grains de la couche interne riche en chrome (Lefaix-Jeuland, et al., 2011). La continuité et la densité de cette couche interne sont difficiles à déterminer et son caractère passivant reste hypothétique (Carette, 2002).

La couche externe montre une discontinuité chimique et morphologique (Combrade, et al., 2005). Elle n'est pas toujours observée et ne contribue pas à la protection du matériau (Carette, 2002). Elle contient principalement du fer, du nickel sous forme d'hydroxydes ou d'oxyde hydraté et très peu de chrome (Machet, 2004), (Marchetti, 2007). En fonction des conditions d'immersion de l'alliage, dans le milieu primaire, différentes structures sont observées : des filaments se formant lors du refroidissement du milieu (Carette, 2002) (Laghoutaris, 2009), des plaquettes (Gardey, 1998), des globules (Marchetti, 2007) ou des grosses cristallites octaédriques ou tétraédriques éparses de taille hétérogène, parfois

supérieure à 1 μm (Delabrouille, et al., 2005) (Panter, 2002) (Sennour, et al., 2010). Gardey (Gardey, 1998) évoque une relation entre la cristallographie de la surface et celle du volume (même taille et même orientation). Cependant, l'emplacement et la nucléation de ces cristallites restent confus (Combrade, et al., 2005).

L'observation d'une zone d'appauvrissement en chrome vient confirmer sa migration vers la surface pour venir s'oxyder (Carette, 2002) (Gardey, 1998) (Marchetti, 2007) (Panter, 2002) (Proust, et al., 2008). Dans le cas de l'alliage 600, la teneur en chrome peut atteindre des valeurs inférieures à 2 % sur une épaisseur pouvant atteindre la centaine de nanomètres, en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la pression partielle en hydrogène. Dans le cas de l'alliage 690, l'épaisseur de la couche d'oxyde se révèle indépendante de la pression partielle en hydrogène (Carette, 2002) (Panter, 2002).

La formation de cette zone d'appauvrissement est due à une migration du chrome vers la surface car il a plus d'affinité avec l'oxygène que le nickel et le fer. Il existe donc une compétition entre la formation de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), des oxydes de fer-chrome (FeCr_2O_4), des oxydes de nickel-chrome (NiCr_2O_4), et des oxydes de fer-nickel (NiFe_2O_4). Des calculs de diagrammes de stabilité ont été effectués après exposition de l'alliage 690 dans le milieu primaire. Ils révèlent que, thermodynamiquement, les oxydes formés peuvent être classés par taux de stabilité dans l'ordre décroissant suivant : $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{FeCr}_2\text{O}_4 > \text{NiCr}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{NiO}$ (Sennour, et al., 2010).

Dans le milieu primaire (Figure 1.3), les ions en extrême-surface se dissolvent. Les cations métalliques contaminent alors l'eau circulant dans le circuit primaire. En effet, le ^{58}Ni relâché s'active en ^{58}Co à l'approche du cœur du réacteur. Sa demi-vie étant de 71 *jours*, il est impératif de limiter le relâchement de ce produit de corrosion qui vient ensuite se redéposer sur les parois (Abraham, et al., 2011) (Carette, et al., 2002) (Engler, et al., 2008) (Gardey, 1998) (Machet, 2004) (Marchetti, 2007) (Proust, et al., 2008). Le relâchement du nickel dans le milieu primaire conduit à une sursaturation du milieu en nickel au voisinage de la surface de l'alliage oxydé. La formation de nickel solide métastable et d'hydroxydes en surface résultent de la précipitation du complexe aqueux $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Sennour, et al., 2010).

Ce mécanisme résulte de phénomènes de précipitation dus à la saturation locale qui détermine la concentration en cations nickel dans le milieu primaire en fonction de la stœchiométrie environnante (Sennour, et al., 2010).

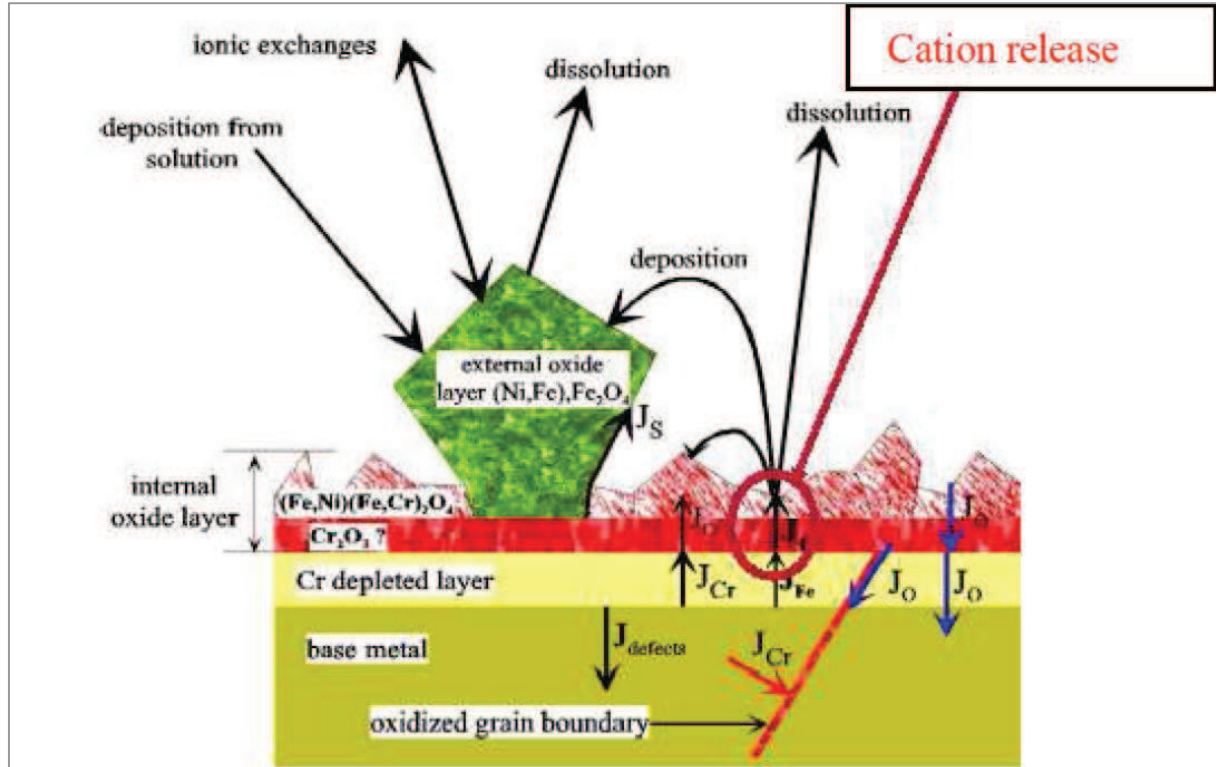


Figure 1.3 : Relâchement de produits de corrosion dans le milieu primaire (Engler, et al., 2008).

Afin de limiter la quantité de nickel relâché dans le milieu primaire, il faudrait former une barrière étanche au relâchement des cations nickel. Depuis les années 2000, les études de la croissance d'oxydes à la surface de l'alliage 690 ont permis de conclure qu'une couche de Cr_2O_3 continue, dense et stable dans le milieu devrait ralentir la diffusion du nickel vers la surface en contact avec le milieu primaire (Abraham, et al., 2011) (Bao, et al., 2006) (Carette, et al., 2002) (Carette, 2002) (Engler, et al., 2008) (Gardey, 1998) (Panter, 2002) (Rives, et al., 2000).

Afin de montrer l'intérêt d'une couche de Cr_2O_3 vis-à-vis de relâchement du nickel, Le coefficient de diffusion du nickel à 285 °C dans les spinelles $NiCr_2O_4$: $V_{Ni}^{NiCr_2O_4} = 3 \times 10^{-18} cm^2/s$ (Hemmi, et al., 2012) est comparé à celui de la diffusion du nickel à 285 °C dans

la couche d'oxyde de chrome à 285 °C par extrapolation $V_{Ni}^{Cr_2O_3} = 2.5 \times 10^{-25} cm^2/s$ (Moëglen, 2015).

L'oxyde de chrome sous forme de chromine dont la formule est Cr_2O_3 est donc l'oxyde le plus stable par rapport aux oxydes susceptibles de se former à la surface de l'alliage 690 et ralentit de sept ordres de grandeur la vitesse de diffusion du nickel vers la surface en contact avec le milieu primaire. Cependant, il se présente naturellement sous forme d'îlots non continus. Les zones pauvres en Cr_2O_3 permettent au nickel métallique de diffuser préférentiellement vers la surface et donc dans le milieu primaire. De plus les spinelles contenant du nickel se dissolvent dans le milieu primaire. Ce nickel relâché précipite alors sous forme d'hydroxydes peu stables. Il est donc nécessaire de former une couche continue et dense de Cr_2O_3 pour limiter la diffusion et le relâchement du nickel en surface de l'alliage 690 au contact du milieu primaire. Une solution attractive consisterait donc à proposer un pré-traitement c'est-à-dire un traitement subi par l'intérieur des tubes de GV avant leur première mise en service pour leur surface permettant de former cette couche d'oxyde.

Suite à une étude comparative du relâchement du nickel par des tubes en alliage 690, Clauzel et al. ont présenté les critères qui viseraient à limiter le relâchement du nickel dans le milieu primaire. La corrélation entre le relâchement du nickel et l'état de surface avant séjour dans le milieu primaire n'est pas évidente mais les résultats permettent de discriminer les états de surface à éviter pour limiter le relâchement du nickel.

Les caractéristiques visant à limiter le relâchement du nickel sont répertoriés dans le Tableau 1.2 (Clauzel, et al., 2010) (Guinard, et al., 2000) (Rives, et al., 2000).

Tableau 1.2 : Caractéristiques de la surface permettant de limiter le relâchement du nickel.

Caractéristiques d'une surface propice à limiter le relâchement du nickel	Observations	Méthodes de Caractérisation
Ra < 400 nm	Rugosité superficielle	Interféromètre ou perthomètre
Peu de défauts	Aspect de la surface	Microscopie électronique à balayage
Peu de pollution en surface, peu d'aluminium, peu de carbone, peu de titane, un maximum de chrome et un minimum de nickel	Composition chimique pointée ou profilée	Spectrométries diverses permettant de statuer sur la composition chimique
Peu de carbures de chrome, taille de grain homogène, entre 5 µm et 40 µm	Tailles des grains et précipités	Microscope optique en coupe transverse et diffraction des électrons rétrodiffusés
Bonne tenue à la corrosion équivalente à un faible relâchement des cations	Relâchement de cations métalliques, corrosion de la surface exposée	Circuit reproduisant le milieu primaire et permettant le séjour d'échantillons (tels que la boucle PETER d'AREVA)

1.1.3 Oxydation gazeuse de l'alliage 690 et autres alliages à base nickel

Il est important de rappeler les conditions de formation des oxydes sur les alliages base nickel dans les conditions classiques (oxydation isotherme à l'équilibre thermodynamique par exemple) afin de pouvoir disposer d'une base de comparaisons et d'explications par rapport à d'éventuels traitements de surface permettant de réaliser une pré-oxydation de l'alliage 690.

L'oxydation de l'alliage 690 a été étudiée sous air par Allen et al. en 1988 (Allen, et al., 1988). La composition de la couche d'oxyde formée est analysée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Après 8 h d'oxydation à 327 °C, une fine couche d'oxyde (< 10 nm) se forme. Elle contient principalement des oxydes de fer (FeO), de chrome (Cr_2O_3) et de nickel (NiO). L'oxydation de ces métaux est prévisible puisque leurs oxydes sont thermodynamiquement stables dans les conditions de cette étude. Les analyses montrent que la solubilité des oxydes de nickel et de fer dans l'oxyde de chrome augmente avec la température. Il en résulte une formation de phases riches en nickel et en chrome.

L'observation de pores à l'interface entre le métal et l'oxyde suggère une diffusion des cations vers la surface. La teneur en chrome en surface atteint 20 % *atomique* à 327 °C, puis décroît vers une stabilisation autour de 12 % *atomique* sous forme de Cr_2O_3 . En extrême-surface, une couche fine ($< 2\text{ nm}$) et fissurée est riche en fer. Les cations Fe^{3+} ont diffusé vers la surface à travers la couche d'oxyde et ont conduit à la formation de Fe_2O_3 . Le nickel s'oxyde en dernier puis sa concentration croît jusqu'à 11 % *atomique* pour former le complexe $Ni(OH)_2$. Cet hydroxyde de nickel est présent au-dessus d'une matrice de NiO dans laquelle subsistent des précipités de Cr_2O_3 et de $NiCr_2O_4$ (Allen, et al., 1988).

Ces spinelles proviennent de la réaction $NiO + Cr_2O_3 \rightarrow NiCr_2O_4$, observée auparavant sur l'alliage 600. D'autres spinelles de fer $NiFe_2O_4$, de manganèse $MnFe_2O_4$, $MnCr_2O_4$ (England, et al., 1999), de l'alumine Al_2O_3 ainsi que des phases métalliques, comme des carbures de structure type $M_{23}C_6$ (Francis, et al., 1967) ont été observées dans les couches d'oxydes d'alliages à base nickel.

La diffusion d'ions Cr^{3+} à travers la couche d'oxyde de chrome vers la surface d'alliages à base nickel (Haynes 230)³ a été étudiée à 800 °C : $V_{Cr}^{Ni} \approx 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}$. Ces études montrent que l'oxydation du chrome nécessite au minimum une pression partielle en oxygène de $P_{O_2} = 10^{-28}\text{ atm}$. De plus, la vitesse d'oxydation de l'alliage est comprise entre $10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$ et $10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$. Cette étude montre que la diffusion du chrome est due à l'oxydation de ces cations et non à leur diffusion simple dans l'alliage. L'oxydation est donc le phénomène qui contrôle la migration du chrome vers la surface et non le gradient de composition chimique dans la formation de la couche d'oxyde.

A 1120 °C, la diffusion du chrome vers la surface de l'alliage 690 engendre une zone d'appauvrissement en chrome sous la couche d'oxyde. D'après Dutta et al., cette zone est moins néfaste que les nitrures de titane, en ce qui concerne la résistance à la corrosion par piqûration en milieu basique à 295 °C (Dutta, et al., 2007).

³ 230 : alliage base nickel + 22% Cr 14% W 5% Co 3% Fe 2% Mo + Al, C, Mn, Si (Haynes International, 2009)

En revanche, si la couche d'oxyde se dissout, il est toujours préférable que la teneur en chrome sous la couche d'oxyde ne soit pas inférieure à 12 %*massique* (Abraham, et al., 2012), afin que l'oxyde reformé protège à nouveau le matériau. Ce phénomène d'appauvrissement en chrome est aussi bien observé sur les alliages à base nickel que sur les aciers austénitiques utilisés dans les centrales nucléaires, lorsque le chrome s'allie au carbone au niveau des joints de grains. Le chrome contenu dans les grains est happé par le carbone au niveau des joints de grains, ce qui crée une zone appauvrie en chrome entre le grain et le joint de grains. Ces zones appauvries en chrome (dites sensibilisées) peuvent être sujettes à la corrosion sous contrainte. Les calculs utilisent une valeur extrapolée de la diffusion du chrome dans l'alliage 690 d'environ $2,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ à 600 °C (Yin, et al., 2007) (Abraham, et al., 2012).

Pour résumer, la couche d'oxyde formée à haute température peut présenter différentes structures, dont la proportion en chrome, fer et nickel peut fortement varier en fonction du milieu ambiant et de la température. Lorsque le chrome diffuse à une vitesse supérieure à celle du fer et du nickel, cette diffusion engendre une zone d'appauvrissement en chrome sous la couche d'oxyde, ce qui diminue l'effet passivant face au milieu primaire si la couche se dissout partiellement. Il faudrait donc favoriser l'obtention d'une couche d'oxyde riche en chrome en évitant d'appauvrir le métal sous-jacent.

1.1.4 Traitements de surface sur l'alliage 690

La plupart des traitements de surface utilisés jusqu'alors sur l'alliage 690 ont été des traitements de passivation par voie chimique, destinés à obtenir une couche de chromine d'épaisseur contrôlée pour limiter le relâchement du nickel contenu dans l'alliage au contact du milieu primaire. Ces traitements sont tout d'abord résumés avant de présenter les traitements de surface par fusion laser.

Guinard et al. ont utilisé différents procédés de traitements de surfaces afin de passiver des échantillons en alliage 690 :

- Le décapage (à l'acide nitrique et fluorhydrique) permet d'enlever l'écrouissage superficiel résiduel qui augmente la vitesse de corrosion.

- Le polissage électrolytique permet d'enlever l'écrouissage superficiel résiduel sur une profondeur plus élevée et de fabriquer une couche passive en surface.
- L'oxydation aqueuse enrichie en oxygène permet de former un film passivant ou enrichie en zinc afin de limiter la déposition de produits radioactifs sur la surface.
- L'oxydation gazeuse conventionnelle ou en post-décharge est plus facile à contrôler et permet de former une couche d'oxyde riche en chrome dans certaines conditions.
- La chromisation par pack-CVD (Chemical Vapour Deposition) permet de former une couche épaisse d'oxyde de chrome et quasiment pure.
- La nitruration a été utilisée dans le but de fabriquer une zone amorphe en surface puisque l'amorphisation permet de protéger la surface de la corrosion en évitant les joints de grains, chemins préférentiels de diffusion des éléments.

Les tests de relâchement du nickel ont été réalisés dans le milieu primaire de la boucle BOREAL (325 °C, 155 bar, 1000 ppm de B, 2 ppm de Li, 30 mL/kg de H₂, pH = 7, 10 L/h) pendant 3, 6 et 12 mois chez EDF. Les différents traitements ont été comparés et les résultats sont dans le Tableau 1.3.

La composition chimique en surface, analysée par spectrométrie de masses neutres pulvérisées (SNMS), montre un enrichissement important en chrome pour les traitements suivants : oxydation gazeuse, oxydation post-décharge et chromisation pack-CVD. En revanche, l'oxydation aqueuse enrichie en oxygène et la nitruration modifient peu la composition chimique de la surface (Guinard, et al., 2000).

L'épaisseur de l'oxyde avant et après immersion en milieu primaire varie peu (moins de 5 nm d'écart) pour les échantillons ayant subi les traitements suivants : oxydation aqueuse enrichie en zinc, oxydation post-décharge et oxydation gazeuse. Les échantillons ayant subi les traitements suivants : décapage à l'acide, polissage électrolytique et oxydation aqueuse enrichie en oxygène montrent un comportement similaire à celui de l'échantillon non traité. A l'inverse, les échantillons ayant subi les traitements suivants : chromisation par pack-CVD et

nitruration se corrodent plus vite que l'échantillon non traité. La variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde est alors supérieure à 50 nm.

Tableau 1.3 : Comportement d'une couche d'oxyde formée à l'aide de différents traitements, avant et après test de corrosion (Guinard, et al., 2000).

Traitements de surface	Composition (% atomique) de la couche d'oxyde après traitement	Epaisseur (nm) de la couche d'oxyde après traitement	Epaisseur (nm) de la couche d'oxyde après immersion en milieu primaire	Relâchement massique de cations Ni (mg/dm ²)
Aucun	57%Ni – 35%Cr – 8%Fe	1	32	5
Décapage	26%Ni – 65%Cr – 9%Fe	1	38	5,5
Polissage électrolytique	27%Ni – 58%Cr – 15%Fe	2	35	1
Oxydation aqueuse O ₂	65%Ni – 22%Cr – 13%Fe	25	35	5
Oxydation aqueuse Zn	11%Ni – 37%Cr – 52%Fe	22	23	2,5
Oxydation gazeuse	2%Ni – 92%Cr – 6%Fe	14	14	0,5
Oxydation post-décharge	4%Ni – 94%Cr – 2%Fe	9	18	3,5
Chromisation pack-CVD	11%Ni – 89%Cr – 0%Fe	2	70	72
Nitruration	60%Ni – 28%Cr – 12%Fe	1	55	–

En somme, par rapport à l'échantillon non traité, la chromisation par pack-CVD conduit à une augmentation d'un facteur 15, alors que l'oxydation gazeuse diminue d'un facteur 10 le relâchement du nickel, malgré un rapport Cr/Ni assez proche. Cette technique a permis de fabriquer une couche plus homogène contenant des petites particules d'oxyde diminuant la vitesse de corrosion (Guinard, et al., 2000).

Cette technique d'oxydation gazeuse est étudiée en détail par Rives et al. (Rives, et al., 2000). Les résultats des tests de corrosion sont identiques. Les observations microstructurales permettent de conclure que plus la couche est épaisse, plus elle est poreuse et rugueuse. De plus, le chrome semble s'oxyder préférentiellement par rapport au nickel et au fer, lorsque la température est élevée (300 °C – 600 °C) et le taux d'oxygène inférieur à 5 % dans le milieu ambiant (Rives, et al., 2000).

Parmi différents traitements de surface, Guinard et al. ont montré que l'oxydation gazeuse permettait de réduire la quantité de nickel relâché à $500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$. La couche d'oxyde formée présente deux avantages : la composition chimique est riche en chrome et l'épaisseur de la couche d'oxyde est conservée pendant le séjour en contact avec le milieu primaire (Guinard, et al., 2000).

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde au contact du milieu primaire provient de la précipitation de nickel sous forme d'hydroxydes (Machet, 2004). Ces précipités ne sont pas stables dans le milieu primaire. Leur dissolution favorise la diffusion du nickel vers la surface (Marchetti, 2007). Il faut donc fabriquer une couche riche en chrome et éviter la formation d'hydroxydes de nickel (Sennour, et al., 2010).

Les travaux de thèse de M. Moëglen ont permis de conclure que l'oxydation du chrome en extrême-surface sous atmosphère contrôlée à haute température permettait aussi de diminuer le relâchement du nickel au contact du milieu primaire. Ces traitements ont mis en évidence la diffusion cationique du chrome vers la surface pour une température de 700°C tout en expliquant que le chrome est le plus rapide à diffuser vers la surface car son coefficient de diffusion est plus élevé que celui du nickel et du fer (Moëglen, 2015).

Une comparaison de différents traitements de surface appliqués à l'alliage 690 a montré l'inefficacité de fabriquer une couche riche en chrome épaisse (de plusieurs dizaines de nanomètres) car elle est poreuse. De plus, la diffusion à haute température du chrome vers la surface induit une zone d'appauvrissement en cet élément et diminue l'efficacité de la couche d'oxyde au contact du milieu primaire (Guinard, et al., 2000).

Jusqu'à présent, les méthodes d'enrichissement de la surface en chrome utilisent son affinité avec l'oxygène et les températures atteintes lors de traitements thermiques sont inférieures à la température de fusion de l'alliage 690 (1360°C) (Special Metals Corporation, 2009).

Lors du traitement laser, la température atteinte permet de fondre voire de vaporiser la surface localement. Ces changements d'état pourraient permettre d'augmenter la teneur en chrome en surface de l'alliage 690.

1.2 Interaction laser-matière – Phénomènes physiques mis en jeu

1.2.1 Absorption du rayonnement

A la surface d'un alliage métallique l'absorption de l'énergie délivrée par le laser permet de modifier le matériau sur un volume donné. Le volume affecté (de quelques nm^3 à quelques cm^3) est fonction de l'intensité laser absorbée ($I_{abs} (W/cm^2)$) (Équation 1.1) et du temps d'application du rayonnement laser (Merlin, et al., 1987). Ce temps d'interaction dépend du caractère continu ou pulsé du laser. Dans le premier cas, la durée d'interaction dépend de la vitesse de balayage, dans le second, de la durée de l'impulsion.

$$\text{Équation 1.1 : } I_{abs} = A \times \frac{P}{S}$$

Avec

$I_{abs} (W/cm^2)$ Intensité laser absorbée

A l'absorptivité de la surface ($0 < A < 1$),

$P (W)$, la puissance délivrée par le laser,

$S (cm^2)$, la surface d'interaction entre le laser et la matière.

Lorsque le faisceau laser interagit avec une surface métallique, l'énergie est absorbée sur quelques nanomètres et la température augmente localement. L'énergie laser transmise en surface est définie par l'apport (source) et les pertes (par convection et rayonnement par exemple). Puis le champ de température est décrit selon l'équation de la chaleur (Équation 1.2) :

$$\text{Équation 1.2 : } \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla}(\lambda \nabla T)$$

Avec $\rho (kg/m^3)$ la masse volumique du matériau,

$C_p (J/kg/K)$ La chaleur massique à pression constante du matériau,

$\lambda (W/m/K)$ La conductivité thermique du matériau,

$\vec{\nabla T} (K)$ Le gradient de température.

Suite à l'absorption de l'énergie laser, la fusion, l'évaporation, la sublimation et la solidification interviennent pendant et après l'interaction entre le laser et la matière (Leitz, et al., 2011).

Ces changements d'état conduisent à différentes modifications de la surface dépendantes des conditions d'interaction (durée, intensité) entre le faisceau laser et la surface (Semak, et al., 1998).

1.2.2 Différents types de traitements de surfaces par laser

Il existe différents types de traitements de surface par laser (par voie solide, liquide, vaporisation – ablation). Le passage d'un régime d'interaction à un autre dépend de la densité de puissance et du temps d'interaction (Figure 1.4).

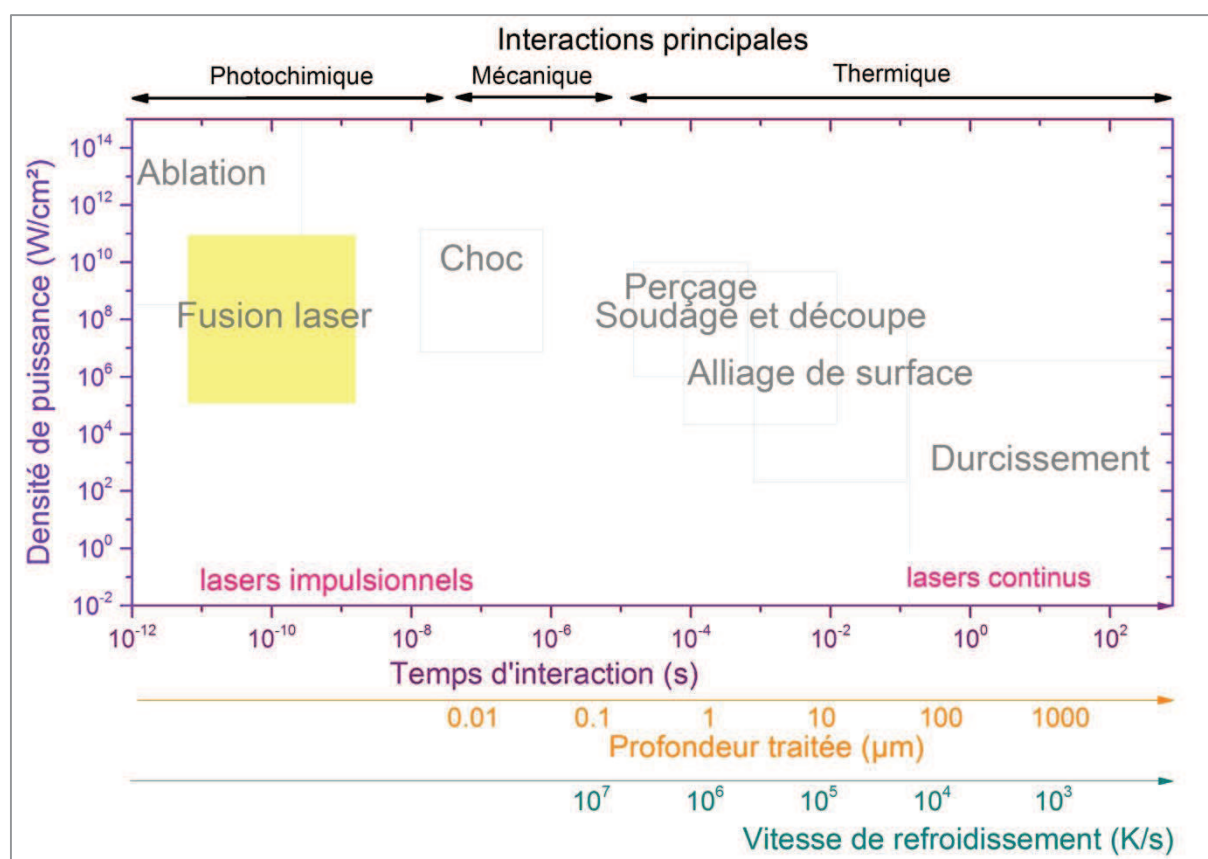


Figure 1.4 : Utilisation des lasers en fonction de la densité de puissance et du temps d'interaction d'après (Laurens, et al., 1995).

En fonction de la densité de puissance et du temps d'interaction, les profondeurs affectées et les vitesses de refroidissement sont différentes et très élevées ($> 10^2 K/s$), en raison de la dissipation thermique par le volume non chauffé. Les différents types de lasers sont utilisés pour différentes applications en métallurgie telles que le soudage, le perçage, la découpe, le micro usinage et la fonctionnalisation des surfaces (Laurens, et al., 1995).

Par exemple, les traitements en phase solide sont réalisés avec de faibles densités de puissance (kW/cm^2) et des temps d'interaction relativement longs (ms). Alors que les traitements de choc laser (régime plasma) utilisent des densités de puissance très élevées (GW/cm^2) accessibles uniquement avec des courtes durées d'impulsion (ns).

En régime pulsé avec des densité de puissances plus faibles (régime de fusion), l'élévation de la température au-delà de la température de fusion de l'alliage métallique et le refroidissement rapide, permettent d'atteindre des vitesses de refroidissement supérieures à $10^8 K/s$. Ces régimes permettent de durcir la structure lors d'une hypertrempe ou de figer un état structural hors équilibre par transformation allotropique par exemple (Merlin, et al., 1987).

1.2.3 Principes physiques de la fusion et de la vaporisation par laser

La zone fondue correspond à la zone superficielle ayant atteint la température de fusion du matériau (Dal, 2011) (Morville, 2013). Le front de fusion est la zone de transition entre les phases liquide et solide. Il se déplace vers l'intérieur du matériau en fonction de la propagation de chaleur de la surface vers le cœur. En surface, la température augmente tant qu'il existe un équilibre entre les phases liquide et solide et que la température d'évaporation n'est pas atteinte. Le front de fusion est supposé se déplacer avec l'isotherme de la température de fusion. Sa vitesse V_f peut être calculée selon l'Équation 1.3 (Motorin, et al., 1982).

$$\text{Équation 1.3 : } V_f = V_n \left[c \frac{(T - T_f)}{L_f} + \left(\frac{c T_f \sigma}{\rho L_f^2} \right) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right]$$

Avec V_n (m/s) une constante empirique proche de la vitesse du son,

T (K) La température à l'interface,

T_f (K) La température de fusion du matériau,

σ (J/m^2) La tension de surface du métal liquide à l'interface liquide-solide,

R_1 (m) et R_2 (m) Les rayons de courbures de l'interface,

L_f (J/kg) La chaleur latente de fusion.

La fusion induite par laser est souvent accompagnée de vaporisation de la matière. Cette vaporisation dépend de la pression de vapeur saturante de chaque élément contenu dans le matériau. Celle-ci peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon les matériaux et augmente aussi avec la température (Anisimov, et al., 1995). L'évaporation doit alors être prise en compte et davantage en ce qui concerne l'interaction avec les alliages que les métaux purs car ils contiennent des éléments plus ou moins volatiles en fonction de la pression de vapeur saturante.

Lorsque la puissance du faisceau laser atteint un seuil, un cratère peut se former (Figure 1.5) sous l'effet de la pression de recul induite par l'interaction laser-matière. Lorsque l'intensité du faisceau laser est plus importante, l'hydrodynamique du métal liquide affecte aussi la géométrie de l'impact (Semak, et al., 1998).

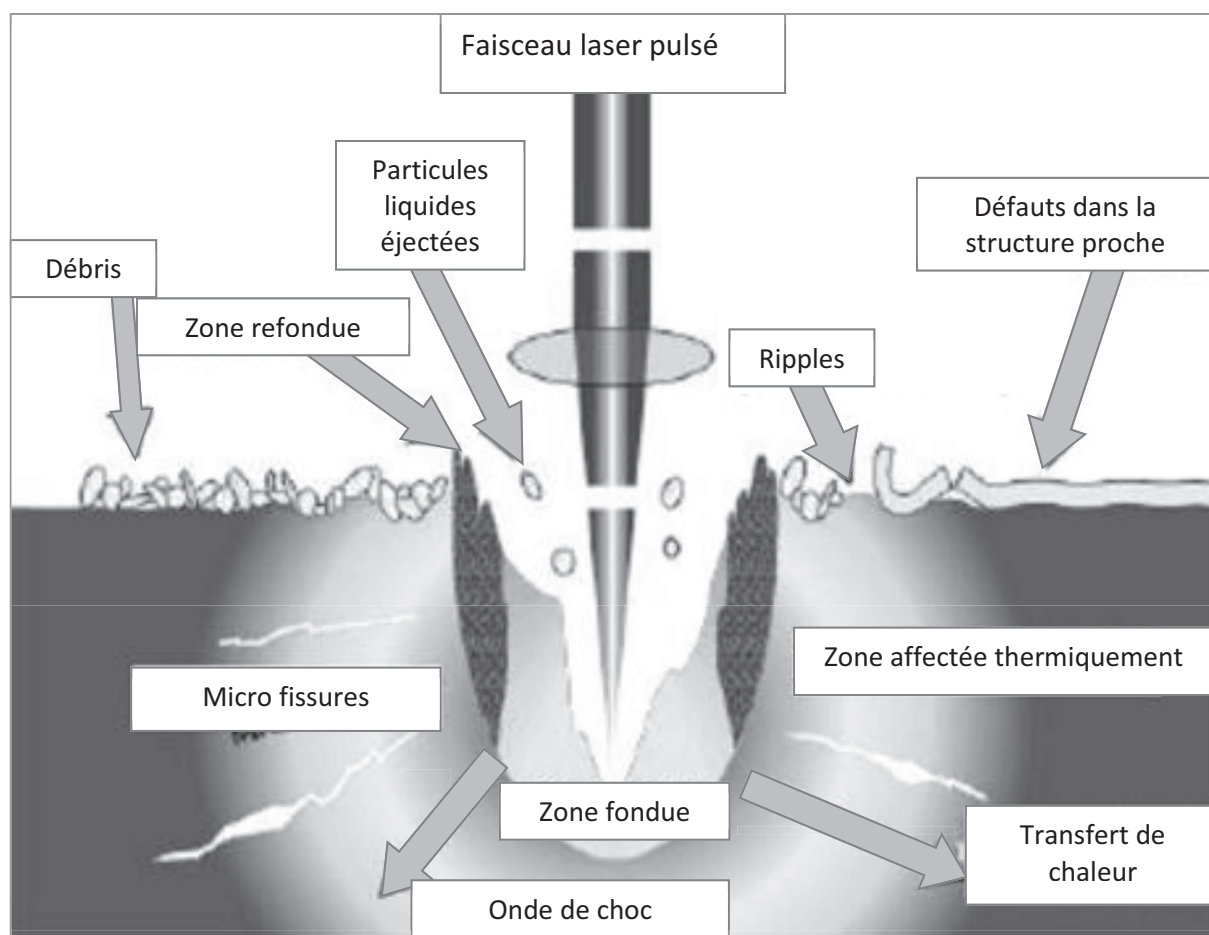


Figure 1.5 : Formation d'un cratère lors de l'interaction laser-matière pendant une impulsion (Klien, et al., 2009).

L'instabilité de l'évaporation peut également engendrer des turbulences dans la phase liquide du métal. Dans ce régime, du métal liquide provenant de la zone fondue est éjecté sous forme de particules. Cette zone fondue est soumise à une force générée par la pression de recul (P_{rec}) lors de l'évaporation du liquide. La pression de recul pousse la zone fondue au bord du cratère, formant ainsi une remontée latérale de liquide à l'origine de la formation d'une couronne périphérique autour de l'impact (Semak, et al., 1998). Ce phénomène s'appelle l'effet piston (von Allmen, 1976).

Plus récemment, selon Hirano et al. , un modèle a été développé pour calculer la pression P (Équation 1.4) (Hirano, et al., 2011) en utilisant la relation de Clapeyron (Équation 1.5) :

$$\text{Équation 1.4 : } P = \frac{P_{sat}}{2} (1 - \beta_r)$$

Avec β_r un coefficient représentant un phénomène de rétrodiffusion dû à la recondensation $\beta_r = 0.176$ (Girardot, 2014). Et P_{sat} , la pression de saturation, définie selon l'Équation 1.5 :

$$\text{Équation 1.5 : } P_{sat} = P_{atm} \exp \left(\frac{ML_v}{R} \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_s} \right) \right)$$

Avec $P_{atm} = 10^5 \text{ Pa}$,

$M \text{ (kg/mol)}$ La masse molaire,

$R \text{ (J/K)}$ La constante des gaz parfaits,

$T_v \text{ (K)}$ La température de vaporisation.

La vitesse de déplacement de la zone liquide est fonction du gradient latéral de pression de recul. Ce gradient est lié au gradient de température entre le centre de la zone d'interaction et les extrémités dépendant donc de la répartition d'énergie du faisceau laser. En d'autres termes, un faisceau gaussien induit une plus grande pression de recul qu'un faisceau homogène appelé « Top Hat ». En raison de pertes par évaporation du métal et par transfert de chaleur conductif, les plus forts gradients de température sont subis au centre de l'impact laser et diminuent rapidement vers les bords de l'impact. C'est ainsi que le liquide est poussé vers l'extérieur de la zone d'interaction à la vitesse V_{liq} (Motorin, et al., 1982).

$$\text{Équation 1.6 : } V_{liq} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) h_{liq}$$

Avec u et v les composantes de V_{liq} (m/s),

h_{liq} (m) L'épaisseur de la zone fondue.

Le champ de vitesse dans le bain liquide est régi par les équations de Navier-Stokes (Équation 1.7) et l'équation de la continuité (Équation 1.8) auxquelles s'ajoute la flottabilité F basée sur les approximations de Boussinesq (Équation 1.9) qui nous permet de considérer le fluide comme incompressible (Morville, 2013).

$$\text{Équation 1.7 : } \rho \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} \right) = \nabla \cdot \left[-pI + \mu (\nabla \vec{V} + (\nabla \vec{V})^T) \right] + F_B$$

$$\text{Équation 1.8 : } \rho \cdot \nabla \vec{V} = 0$$

$$\text{Équation 1.9 : } F = \rho \vec{g} \beta (T - T_f) - \rho \vec{g}$$

Avec $\vec{g}$ (m/s^2) la gravité,

β Le coefficient d'expansion volumique du matériau.

Le gradient de pression de recul est tel que le liquide est poussé à grande vitesse vers l'extérieur de l'impact. La tension de surface s'oppose à son étalement sur la surface du matériau. A la fin de l'impulsion, la température diminue très vite (jusqu'à $10^9 K$). Si le liquide a le temps de revenir à sa position initiale, la couronne disparaît. Ce phénomène est observé pour des impulsions longues (milliseconde) (Semak, et al., 1995). Cependant, lorsque l'impulsion est courte (nanoseconde), la zone fondue est solidifiée avant que la tension de surface ait le temps de rétablir la géométrie initiale. Les bords de la zone liquide sont alors maintenus au-dessus de la surface initiale. Une couronne se forme autour du cratère (Semak, et al., 1998).

1.2.4 Principes physiques de solidification rapide lors d'une interaction laser-matière

Il ne s'agit pas ici de rappeler la théorie de la solidification, trop complexe pour être décrite sommairement, mais simplement de rappeler la spécificité des régimes de solidification induits par les procédés laser.

1.2.4.1 Généralités sur la solidification et conditions thermiques locales

Les processus de solidification intervenant à l'échelle des interfaces liquide-solide sont à l'origine des états microstructuraux (taille et forme des grains, présence de défauts...) et chimiques (distribution d'éléments d'alliage) résiduels dans les alliages métalliques. Selon Lesoult, ces processus peuvent être décrits par la succession des étapes suivantes: (1) refroidissement du liquide à partir de $T_{liquidus} + \varepsilon$, (2) germination, (3) croissance des germes stables, (4) solidification finale des liquides inter-dendritiques, (5) refroidissement final du solide (Lesoult, 1986).

Pour des régimes impulsionnels, tels que ceux intervenant dans la fusion superficielle par laser pulsé, le temps d'interaction laser-matière τ est directement égal à la durée d'impulsion. Il peut alors être atteint des vitesses de refroidissement V_{ref} (K/s) élevées, supérieures à 10^{-11} K/s, par exemple en régime nanoseconde, et des vitesses de déplacement de l'interface solide-liquide V_{sol} (m/s) supérieures au m/s. Dans ces conditions, dites de solidification rapide, les microstructures de solidification et la distribution des éléments chimiques sont spécifiques.

1.2.4.2 Formation des microstructures

Pour des vitesses de solidification très élevées, typiques des procédés laser, la diffusion chimique n'a pas le temps de se produire complètement au niveau du front liquide-solide, ce qui conduit à des conditions localement hors équilibre thermodynamique. Selon les matériaux, des phases métastables (martensite sur les aciers) peuvent alors se former ou plus généralement augmenter la solubilité des éléments d'alliage dans la phase solide

(sursaturation). A ces différents effets, s'ajoute l'affinement de la microstructure, en particulier la réduction de la taille des espacements inter-dendritiques.

Au niveau microstructural, l'augmentation de la vitesse d'avancée de l'interface solide-liquide V_{sol} déstabilise le front de solidification qui s'écarte progressivement de la configuration « front plan » pour évoluer vers une solidification cellulaire ou dendritique (Figure 1.6). Toutefois, à vitesse très élevée, supérieure à la vitesse absolue V_a , le rayon de courbure de ce front va tendre vers l'infini et retrouver une morphologie « front plan » (Malicrot, 2008).

Des cartographies de microstructure spécifiques à chaque alliage permettent également de relier les morphologies des grains métallurgiques (généralement colonnaires ou équiaxes) aux variables de solidification locales (gradient thermique G (K/m) et vitesse de déplacement de l'interface solide-liquide V_{sol}). Elles sont établies analytiquement à partir des conditions thermiques et chimiques locales de part et d'autre du front de solidification (Figure 1.7) (Mokadem, 2004).

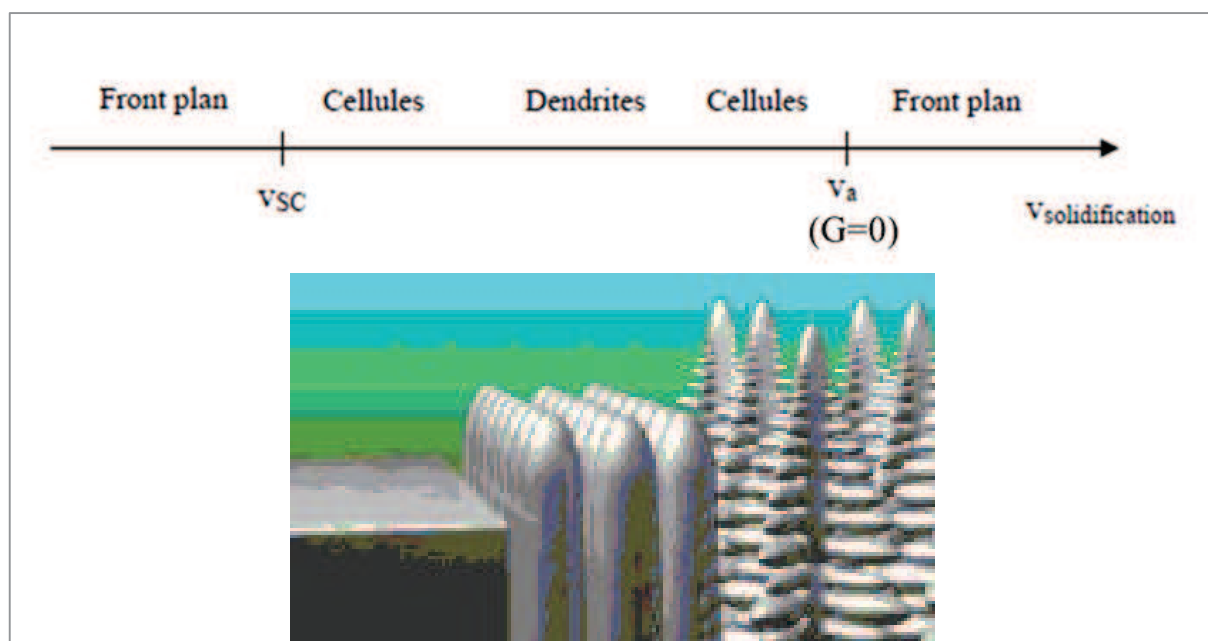


Figure 1.6 : Evolution des microstructures en fonction de la vitesse de déplacement de l'interface solide-liquide (Malicrot, 2008).

De façon générale, des rapports (G/V_{sol}) équivalents au niveau du front de solidification conduisent aux mêmes types de microstructures (front plan, cellulaire, dendritique), alors que le produit $G \times V_{sol}$, représentant la vitesse de refroidissement V_{ref} (K/s), conditionne la taille

de la microstructure générée (qui s'affine avec $G \times V_{sol}$). Ainsi, sur l'exemple de la Figure 1.7, les microstructures front plan ou dendritiques-colonnaires sont obtenues pour de faibles vitesses de solidification et des gradients thermiques élevés alors que les microstructures équiaxes sont obtenues pour des V_{sol} élevées et des G plus faibles.

Appliqué au cas d'une fusion superficielle par laser, ce type de modèle analytique permet par exemple de prédire la transition colonnaire vers équiaxe (Mokadem, 2004). Ainsi, lors de la fusion superficielle par laser, le front de solidification progresse dans la direction du gradient thermique G , vers la surface:

- En début de solidification (bas de zone fondue), G est élevé et V_{sol} faible, les grains croissent selon G et sont colonnaires.
- En fin de solidification (proche de la surface), G est faible (chaque point du liquide résiduel est à la même température). V_{sol} est élevée et la structure est équiaxe car tous les grains cristallisent en même temps.

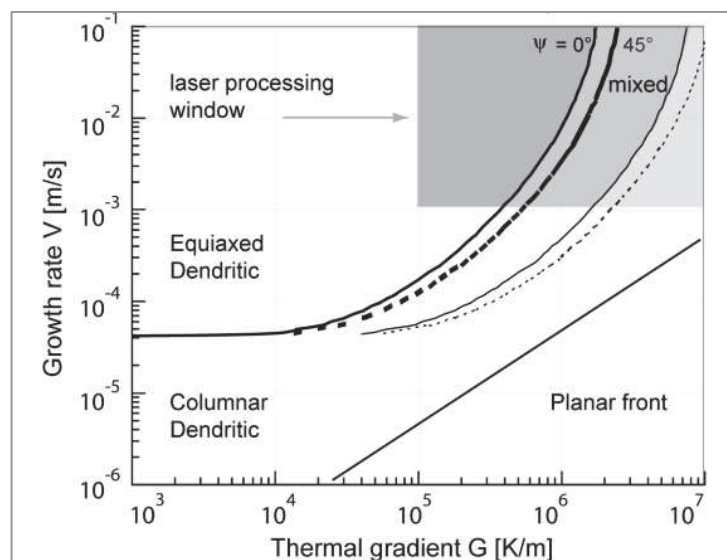


Figure 1.7 : Cartographie de microstructure pour un superalliage base Nickel CMSX4. La fenêtre expérimentale représentée en gris correspondant à un procédé de fusion laser en régime continu (Mokadem, 2004).

1.3 Effets induits par la fusion superficielle par laser sur des alliages à base fer ou nickel

Une succession de cratère sur une surface permet d'affecter la topographie. Cette topographie, outre les modifications chimiques et métallurgiques associées, peut être responsable des propriétés mécaniques conférées à la surface post-traitement. Elle peut améliorer l'adhérence (Pedraza, et al., 1988) et la résistance à l'usure et au frottement (Schreck, 2005). A plus petite échelle, la dureté des premiers micromètres peut être augmentée. En effet, la solidification après l'interaction laser-matière peut engendrer un affinement de la microstructure (Stott, 1987) (Voisey, et al., 2006).

Depuis les années 1990, les traitements de surface par laser visent aussi à modifier la composition chimique pour protéger la surface d'aciers inoxydables contre la corrosion par piqûration (Stokes, 1989) (Brandsen, et al., 1990) (Conde, et al., 2001) (Bao, et al., 2006) (Pacquentin, 2012).

1.3.1 Principe de la fusion superficielle par laser

Le traitement de fusion superficielle par laser consiste à balayer une surface à l'aide d'un laser (Figure 1.8) continu ou pulsé ; les durées d'interaction entre le laser et la matière variant de la nanoseconde à la milliseconde (Peyre, et al., 2012).

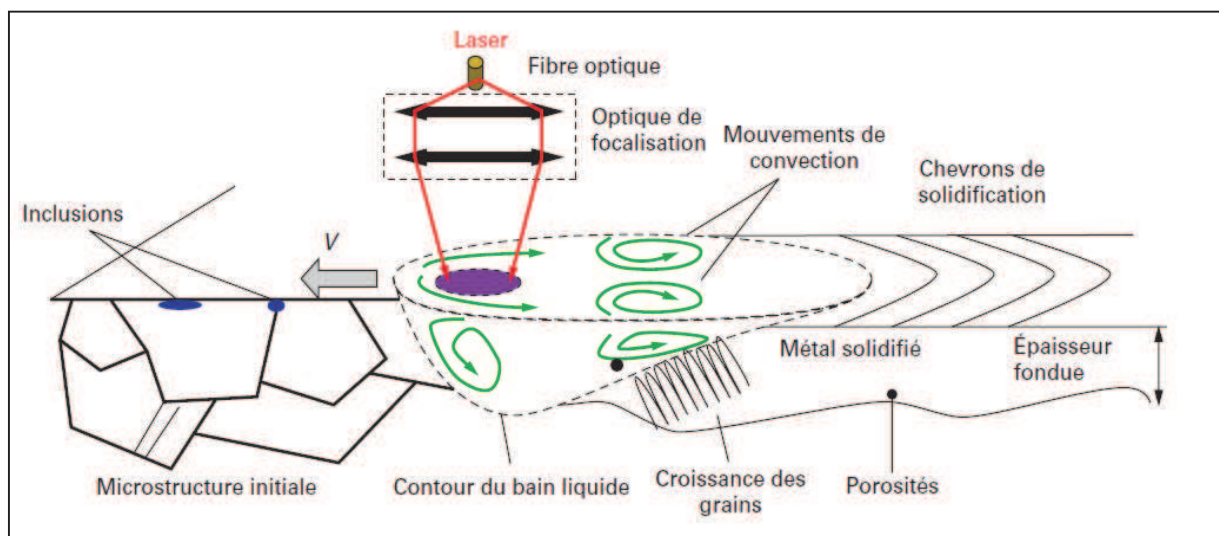


Figure 1.8 : Schéma de la Fusion Superficielle par Laser (Peyre, et al., 2012).

Dans le bain liquide métallique avant solidification, des mouvements de convection peuvent apparaître. Ces mouvements de convection sont générés par le gradient de tension de surface ($\sigma(T)$) dû aux gradients de température imposés. Ils contribuent à la dissolution de certaines inclusions présentes en surface avant traitement et à l'homogénéisation de la composition chimique. C'est alors qu'apparaît l'effet Marangoni (Équation 1.10).

$$\text{Équation 1.10 : } \sigma(T) = \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dr}$$

Avec σ (J/m^2) la tension de surface à T_0 .

La répétition des impacts laser pour traiter une surface impose une répétition locale de cycles thermiques. Ces impacts sont plus ou moins espacés les uns des autres en fonction du taux de recouvrement de l'impact suivant sur le précédent. La durée des impulsions et la vitesse de balayage imposent une cinétique importante de fusion (jusqu'à $10^{10} K/s$). Ces cycles imposent des changements d'état à répétition et permettent de modifier la microstructure mais aussi la composition chimique de l'extrême-surface.

1.3.2 Effets microstructuraux de la fusion superficielle par laser

La fusion superficielle par laser impose aux matériaux des vitesses de refroidissement très élevées (jusqu'à $10^8 K/s$), entraînant des solidifications rapides et des gradients thermiques instantanés ($G(K/m)$) importants. Ces vitesses de solidification ($V_{sol}(m/s)$) imposent une microstructure cellulaire et une diminution de la taille des grains (Voisey, 2006) (Cui, et al., 2008).

Ces conditions thermiques influent sur la microstructure après solidification. La taille des grains diminue quand la vitesse de solidification augmente. Les grains croissent dans la direction du gradient thermique. Plus la vitesse augmente et plus les grains sont globulaires ; ils ont moins de temps pour développer leurs « bras », bloqués par de nouveaux grains (Reinhart, 2006).

C'est pourquoi, Vedat Akgün et al. préconisent un prétraitement laser pour augmenter le nombre de chemin de diffusion avant traitement thermique sur l'alliage 304L⁴ (Vedat Akgün, et al., 1995). En effet, les grandes vitesses de fusion puis solidification dues à la fusion superficielle par laser permettent de modifier la microstructure, en diminuant la taille des grains et la composition chimique, par exemple, en redistribuant les inclusions contenant du soufre dans la matrice environnante (Moulin, et al., 1990).

1.3.3 Effets chimiques de la fusion superficielle par laser

Suite au traitement de surface par laser, la modification de la composition chimique est l'effet le plus bénéfique pour augmenter la résistance à la corrosion (Vedat Akgün, et al., 1995) (Liu, et al., 2010).

Il a aussi été prouvé que la teneur en oxygène influait beaucoup sur l'oxydation de certains éléments. Il y a compétition entre le chrome, le nickel et le fer, en fonction de leur affinité avec l'oxygène. L'utilisation d'un gaz lors de la fusion superficielle par laser a été étudiée (Conde, et al., 2001). Les essais sous argon et sous azote montrent que l'utilisation d'un gaz protecteur permet de fabriquer une couche plus résistante aux tests de corrosion par piqûration (Conde, et al., 2001).

1.3.3.1 Oxydation à l'état liquide

Les mécanismes d'oxydation à haute température des métaux solides sont relativement bien connus et mènent souvent à des cinétiques d'oxydation paraboliques pour décrire les variations d'épaisseur e des couches d'oxydes en fonction du temps t ($e^2 = k \times t$). Dans ce cas, la constante cinétique k dépend surtout de la migration ionique et électronique à travers la couche d'oxyde formée, et la diffusion de l'oxygène dans le métal solide est négligée. Dans le cas des alliages Fe-Cr-Ni, l'oxydation à chaud conduit bien à la formation d'une couche

⁴ 304L : alliage base fer + 20% Cr 10 % Ni 2% Mn + Si, P, S, N, C (AK Steel Corporation, 2007)

thermodynamiquement stable et passivante de Cr_2O_3 à haute température, qui peut évoluer vers des spinelles lorsqu'elle est combinée à d'autres oxydes métalliques (Muller, 2013).

Toujours selon Muller, l'interaction de l'oxygène avec les métaux liquides met en jeu des processus assez similaires à ceux observés dans les solides (adsorption de l'oxygène, dissociation-ionisation, puis diffusion et réaction d'oxydation), auxquels peuvent s'ajouter des mécanismes de transport convectif de l'oxygène. Les mécanismes réactionnels limitants sur les aciers semblent être associés aux réactions d'adsorption et de dissociation ($O_2(g) \rightarrow O_2(ads) \rightarrow O_2^- + e^-$), puis à celle d'incorporation de l'oxygène dans la couche liquide superficielle du métal. Peu d'informations existent cependant sur la solubilité de l'oxygène dans les alliages liquides présentant une couche d'oxyde liquide préformée, comme cela peut-être le cas sur les alliages à base de fer. Il semble cependant que l'oxygène présent dans les liquides puisse y être présent sous forme ionique, associé aux ions métalliques (comme par exemple FeO_2^-).

Dans le cadre de cette étude, les données manquent en ce qui concerne la formation de Cr_2O_3 à partir de l'interaction de l'oxygène avec un alliage base Nickel à l'état liquide. Cela est encore plus vrai pour des zones fondues maintenues pendant des temps inférieurs à la microseconde et conduisant à des réactions d'oxydation fortement anisothermes.

En effet, en fonction du temps d'interaction entre le laser et le métal, l'oxygène peut pénétrer dans le bain liquide. La quantité d'oxygène absorbée est proportionnelle à la pression partielle de celui-ci dans le milieu environnant et dépend de la quantité de métal fondu (Emi, et al., 1974).

Par exemple, l'utilisation d'un laser milli pulsé permet à l'oxygène de pénétrer dans la phase liquide jusqu'à la solidification de la surface alors que pour un régime nano pulsé, le temps d'interaction ne permet pas à l'oxygène de pénétrer dans le bain liquide sur des profondeurs importantes ($> 1 \mu m$). C'est la conclusion de Cui et al. suite aux études de l'évolution de la microstructure d'un acier inoxydable après une impulsion laser NdYAG nano pulsé (Cui, et al., 2008). En effet, le temps de maintien du bain liquide est inférieur à la microseconde et les vitesses de refroidissement étant très grandes ($10^8 K/s$), l'oxygène n'a pas le temps de pénétrer dans la phase liquide.

Suite à une impulsion laser, si la vitesse de solidification excède 1 m/s , la teneur en éléments d'alliage peut augmenter de 4 à 5 ordres de grandeur. Une ségrégation dans la phase liquide peut alors être observée (Glicksman, 2011).

Lors de la solidification, il existe une compétition entre la croissance des germes et la vitesse de diffusion des éléments à l'intérieur des germes. A l'équilibre thermodynamique, leur composition chimique s'homogénéise vers la valeur imposée par le diagramme de phases. En réalité, l'équilibre se produit uniquement à l'interface entre les phases car à l'état solide la diffusion est beaucoup plus lente qu'à l'état liquide. La composition chimique de la phase solide est hétérogène à l'échelle du grain lors d'une ségrégation mineure et à l'échelle d'une pièce entière lors d'une ségrégation majeure. Cette ségrégation résulte d'un refroidissement rapide. Si la vitesse de refroidissement est trop rapide, cette ségrégation conduit à un enrichissement des joints de grains ou de certaines régions de la pièce, qui se sont solidifiés en dernier (Dupeux, 2004) (Cui, et al., 2008).

Lorsque l'état solide est atteint, la diffusion de l'oxygène à haute température peut oxyder l'extrême-surface comme indiqué dans la partie oxydation gazeuse des alliages à base nickel (chapitre 1.1.3).

1.3.3.2 Enrichissement en chrome d'alliages métalliques

Différentes études ont été menées dans le but d'observer les modifications apportées par la fusion superficielle par laser afin d'enrichir la surface en chrome, sans vraiment détailler l'origine physique des résultats obtenus. Ce traitement, dans certaines conditions, permet de dissoudre certains précipités qui sont des chemins de diffusion de l'oxygène, qui fragilisaient la couche d'oxyde après traitement de passivation. De plus, le traitement laser a déjà été déjà utilisé sur des surfaces d'aciers riches en chrome car il permet d'enrichir davantage la surface en chrome et de former un film passif de Cr_2O_3 stable. Certaines de ces études sont résumées ci-après.

Ces études ont montré que la fusion superficielle par laser peut améliorer la résistance à la corrosion par piqûration des aciers austénitiques du type AISI304/AISI 304L (Cui, et al., 2011)

(Pacquentin, et al., 2013), AISI 316⁵ (Kamachi Mudali, et al., 1998) (Moulin, et al., 1990) et 800H⁶ (Voisey, et al., 2006). La fusion superficielle par laser peut aussi améliorer la résistance à la corrosion sous contrainte des alliages à base nickel. Les alliages concernés sont l'alliage 625⁷ (Ahmed, et al., 2010) (Cieslak, et al., 1988) (Cooper, et al., 1996), l'alliage 617⁸ (Yilbas, et al., 2001) et l'alliage 600 (Bao, et al., 2006) (Lim, 2005) (Shin, 1998) (Suh, 1998).

Stott et al. proposent d'utiliser un laser CO_2 à 2 kW pour réaliser une oxydation contrôlée sur des alliages à base nickel contenant 10 % *atomique* de fer et 20 % *atomique* de chrome. Ils comparent le développement des couches de chromine Cr_2O_3 en fonction du taux de chrome initialement présent dans l'alliage et des paramètres du procédé laser. Les deux alliages présentent une couche d'oxyde de NiO , dans laquelle des spinelles $NiCr_2O_4$ sont piégées. La chromine Cr_2O_3 se trouve sous forme de précipités pour enfin former une couche protectrice à l'interface entre la matrice et la couche d'oxyde externe. Dans le cas où la teneur en chrome est de 10 %, la migration du chrome crée une zone d'appauvrissement ce qui facilite la diffusion du chrome présent dans les joints de grains vers l'intérieur des grains. L'épaisseur de la couche le long de la surface de l'alliage est limitée par la teneur en chrome dans l'alliage et par le gradient de concentration entre les zones enrichies et les zones appauvries en chrome. La formation d'une couche continue à partir de précipités se produit plus rapidement lorsque la teneur en chrome est plus importante. Cette transition a lieu lorsque la concentration en chrome est supérieure à 20 % dans l'alliage. Dans ce cas, le chrome diffuse de la matrice vers la couche d'oxyde à travers les joints de grains. La nucléation des précipités de Cr_2O_3 s'étend le long de la matrice. Il en résulte une couche d'oxyde riche en chrome continue à l'interface entre la couche d'oxyde supérieure et la matrice. Les micro-analyses ne montrent pas de zone d'appauvrissement en chrome (Stott, 1987).

Le procédé laser CO_2 à 2 kW a été appliqué à l'alliage 800H. Le traitement laser a permis d'augmenter la teneur en chrome dans la couche d'oxyde en surface (Stokes, 1989) et d'augmenter la quantité de chemins de diffusion en diminuant la taille des grains avant

⁵ 316 : alliage base fer + 17% Cr 12 % Ni 3% Mo 2% Mn + C, N, P, S, Si (AK Steel Corporation, 2007)

⁶ 800H : alliage base fer + 35% Ni 20% Cr + Al, C, Ti (Special Metals Corporation, 2004)

⁷ 625 : alliage base nickel + 20% Cr 10% Mo 5 % Fe + C, Mn, P, S, Si (Special Metals Corporation, 2013)

⁸ 617 : alliage base nickel + 22% Cr 15% Co 10% Mo + Al, C, Fe, Mn, S, Si (Special Metals Corporation, 2005)

d'oxyder la surface dans un four. Voisey et al. cherchent à corréler la taille des grains cellulaires avec le rapport puissance moyenne du faisceau laser sur vitesse de balayage. Ils en concluent que plus le rapport puissance / vitesse est élevé et plus les cellules sont grandes (de $1\text{ }\mu\text{m}$ à $5\text{ }\mu\text{m}$) ; la vitesse de diffusion du chrome dépend de la taille des cellules micrométriques après traitement laser. Ils calculent le coefficient de diffusion du chrome pour des conditions différentes du procédé laser. Le coefficient de diffusion effective est de l'ordre de $10^{-18}\text{ m}^2/\text{s}$ et le coefficient de diffusion entre les cellules est de l'ordre de $10^{-15}\text{ m}^2/\text{s}$ (Voisey, et al., 2006).

Bao et al. (Bao, et al., 2006) (Bao, et al., 2006) (Bao, et al., 2009) ont comparé les traitements thermiques avec les traitements par fusion superficielle par laser Nd:YAG 2 kW. Les traitements ont été réalisés sur des alliages 182 et 600 dans le but d'augmenter leur résistance à la corrosion sous contrainte, en enrichissant la surface en chrome. La zone superficielle enrichie est souvent suivie d'une zone appauvrie, liée à la diffusion du chrome vers la surface. Cette zone d'appauvrissement reste néanmoins plus faible lors du traitement par fusion superficielle par laser ($< 5\text{ \%massique} \times 10^{-10}\text{m}$) que lors du traitement thermique $> 50\text{ \%massique} \times 10^{-10}\text{m}$. Par conséquent, les échantillons traités par fusion superficielle par laser ont une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte que ceux traités thermiquement (Bao, et al., 2006) (Bao, et al., 2009).

De nombreuses recherches sur les traitements de surface par laser sur l'alliage 600 ont été réalisées et publiées entre 1998 et 2005 (Suh, 1998) (Shin, 1998) (Lim, et al., 2000) (Lim, et al., 2005). Les traitements sont réalisés à l'aide d'un laser CO₂ continu (500-1300W). Le but est une fois encore de protéger ce matériau de la corrosion sous contrainte (Shin, 1998) (Suh, 1998) et de la corrosion par piqûration (Lim, et al., 2005). Le traitement par fusion superficielle par laser retarde l'initiation et la propagation de fissures car la quantité de chrome est plus élevée en surface. La teneur atteint jusqu'à 30 % *atomique*, ce qui correspond à la teneur dans l'alliage 690 (Shin, 1998). En raison de micro ségrégation dans la phase liquide (Lim, et al., 2001), le chrome est souvent concentré dans les joints de grains à une teneur minimum de 12 % *massique* (Lim, et al., 2000). Cet enrichissement en chrome sur $50\text{ }\mu\text{m}$ à $80\text{ }\mu\text{m}$ s'ajoute à la dissolution des précipités sur 200 à $300\text{ }\mu\text{m}$, en particulier les nitrures de titane TiN (Shin, 1998). Ceci entraîne une meilleure résistance à la corrosion par piqûration puisque les joints de grains et les interfaces entre la matrice et les précipités sont les principales

amorces de piqûres (Lim, 2005). Enfin, la fusion superficielle par laser peut permettre d'éliminer les défauts de microstructures comme les fissures et les précipités (Suh, 1998). La microstructure cellulaire et le front plan de solidification témoignent de phénomènes thermiques rapides (Shin, 1998).

Jervis et al. mettent aussi en évidence la ségrégation du chrome dans la phase liquide à l'interface avec le solide pour un acier 304L lors de l'interaction avec un laser CO₂. En effet, le chrome est plus soluble dans la phase liquide. De plus, cette phase peut contenir de l'oxygène et attirer le chrome qui a une forte affinité avec cet élément. La zone fondue étant en surface, le traitement par laser peut permettre de cumuler du chrome en surface et former une couche d'oxyde riche en chrome (Jervis, et al., 1988).

1.4 Synthèse de l'état de l'art et verrous

L'étude bibliographique a permis de passer en revue les différents éléments scientifiques nécessaires à la mise en place de la problématique de l'étude.

Elle a tout d'abord montré l'intérêt de fabriquer une couche d'oxyde continue, dense et riche en chrome afin de limiter le relâchement du nickel. Cette couche d'oxyde doit aussi présenter peu de défauts en surface (précipités, fissures) et elle doit être peu rugueuse ($Ra < 400 \text{ nm}$) (Tableau 1.2).

Il est possible, par oxydation gazeuse contrôlée à haute température, de fabriquer une couche d'oxyde de chrome homogène et continue sur un alliage 690. Cette couche a permis de diminuer d'un facteur 10 la quantité de nickel relâché par rapport au matériau non traité. Par ailleurs, il est important d'éviter la formation d'hydroxydes au-dessus des couches de chromine suite à l'exposition au milieu primaire. En effet, ces derniers se dissolvent jusqu'à précipiter à saturation du milieu, ce qui entraîne un relâchement du nickel dans le milieu primaire.

Dans un second temps, différentes études ont confirmé que la fusion superficielle par laser appliquée aux aciers inoxydables et aux alliages à base nickel pouvait conduire à un enrichissement plus ou moins important en chrome de la surface. Cet enrichissement est l'un

des facteurs d'amélioration de la résistance à la corrosion localisée par piqûres ou sous contraintes.

L'interaction laser-alliage fait intervenir différents mécanismes liés à l'élévation rapide de la température de manière localisée. Les cinétiques rapides de refroidissement rendent les mécanismes de solidification difficiles à comprendre puisque les vitesses atteintes sont jusqu'à 10^5 fois plus grandes (10^8 K/s) que celles détaillées par la littérature concernant la solidification rapide (10^3 K/s). L'élévation de la température favorise aussi l'oxydation de ces surfaces mais les mécanismes sont peu détaillés dans les publications récentes.

En ce qui concerne l'application visant à limiter le relâchement du nickel de l'alliage 690 en milieu primaire après traitement laser, plusieurs questions se posent, que ce soit au niveau du potentiel des traitements de fusion superficielle par laser qu'au niveau des mécanismes physiques susceptibles d'enrichir la surface en chrome. Cette étude expérimentale et numérique va donc tenter de répondre à ces interrogations.

Chapitre 2. Stratégie expérimentale

D'après les études résumées dans l'état de l'art, les techniques de caractérisation pour vérifier que la couche d'oxyde formée est efficace pour limiter le relâchement du nickel sont :

- La microscopie interférométrique et la microscopie à balayage permettant de mesurer la rugosité et de vérifier l'absence de précipités et de fissures en vue de dessus.
- Les spectrométries permettant d'identifier et de quantifier les éléments présents en surface et de justifier de l'enrichissement en chrome par rapport au nickel, ainsi que l'absence d'éléments minoritaires.
- Les observations microstructurales (MEB et MET) en coupe afin de vérifier la continuité de la couche d'oxyde, sa composition chimique et sa microstructure.
- L'utilisation d'une installation permettant de mettre la surface pré-oxydée en contact avec le milieu primaire et de mesurer la quantité de nickel relâché dans le milieu en continu pendant plusieurs semaines ou mois.

Dans ce chapitre sont donc présentés le matériau et la préparation des échantillons auxquels le traitement de fusion superficielle par laser est appliqué. Les montages expérimentaux sont ensuite décrits ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour observer les modifications apportées par le traitement laser.

L'objectif de ces analyses est alors de discriminer les traitements laser pour l'application industrielle mais aussi de comprendre les phénomènes intervenant pendant et après l'impulsion laser.

2.1 Matériau et préparation de surface

Le matériau utilisé dans cette étude est un alliage base nickel 690. D'après la littérature, cet alliage contient environ 30 % *massique* de chrome et 10 % *massique* de fer (Tableau 1.1) (Special Metals Corporation, 2009).

Il est généralement vendu sous forme de tubes puisqu'il est coulé pour les générateurs de vapeur. L'étude du comportement du matériau face au traitement laser sera menée sur une surface plane pour des raisons pratiques. C'est pourquoi, dans le cadre de cette étude, le fournisseur⁹ habituel de tubes en alliage 690 a forgé des plaques d'alliage 690.

2.1.1 Échantillons plans

Le matériau a été réceptionné sous la forme d'une plaque forgée (coulée RF015) de dimensions : $1000 \times 150 \times 18 \text{ mm}^3$. Au cours de la fabrication, la plaque a subi un traitement thermique sous air à 1080°C pendant 30 min puis un maintien de 11 h à 715°C .

Dès réception, la composition chimique de la plaque d'alliage 690 a été vérifiée et comparée à celle d'un tube de GV (coulée : RG753 – n°587197) fabriqué par Valinox. Deux prélèvements (P1 et P2) à deux endroits différents dans la plaque et un morceau de tube ont été analysés par spectrométrie par torche à plasma (ICP-OES) (erreur relative 3 %) (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Composition chimique de la plaque et du tube d'alliage 690 (% massique).

	Ni	Cr	Fe	Mn	Mo	Cu	Al	Si	S
P1	60.50	29.54	9.25	0.25	< 0.005	0.06	0.01	0.31	0.02
P2	60.43	29.52	9.29	0.27	< 0.005	< 0.005	0.02	0.32	0.01
Tube	60.17	29.30	9.14	0.25	< 0.005	< 0.005	0.04	0.18	0.04

Les plaques et le tube ont la même composition chimique et les concentrations en éléments d'alliage sont conformes à celles préconisées pour l'alliage 690.

Le profil de concentration en éléments majoritaires montre une fine couche d'oxyde inférieure à 10 nm et un rapport $Cr/Ni_{A690} = 0.5$ de la surface vers le cœur du matériau (Figure 2.1).

⁹ : Valinox Nucléaire – 5 Av. Marechal Leclerc, 21500 Montbard

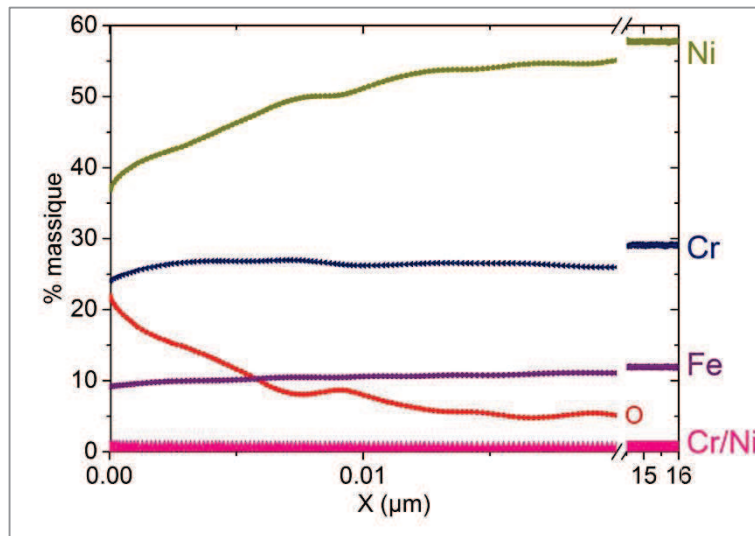


Figure 2.1 : Profils de concentration en éléments majoritaires en fonction de la profondeur d'une surface en alliage 690, $Cr/Ni = 0.5$ de la surface vers le cœur.

Les plaques ont ensuite été découpées en fonction de la technique de caractérisation post-traitement utilisée :

- Des échantillons de $24 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$ découpés au fil suivant des cotes imposées par l'essai dans la boucle simulant le milieu primaire. Ils sont ensuite électropolis afin de minimiser les effets de la découpe au fil.
- Des échantillons de $15 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$ ont été découpés à la scie, rectifiés puis ébavurés. Les dimensions sont choisies pour réduire l'encombrement lors de l'introduction dans les chambres à vide de certains microscopes comme le microscope électronique à balayage (MEB).
- Des échantillons de plus grande taille $30 \times 30 \times 8 \text{ mm}^3$ ont été découpés à la scie, rectifiés puis ébavurés. Les dimensions sont choisies pour permettre plusieurs analyses par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) sur la même surface.

Après la découpe, la surface des échantillons est polluée chimiquement et sa rugosité est aléatoire selon les échantillons. Pour assurer une homogénéité du traitement laser d'un échantillon à l'autre, les surfaces doivent être planes et de composition chimique identique. C'est la raison pour laquelle une préparation de surface par polissage a été réalisée.

2.1.2 Préparation de la surface avant traitement laser

La surface supérieure des échantillons est polie à la main ou automatiquement en respectant l'ordre des papiers de polissage SiC présenté dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Nomenclature ISO des papiers de polissage et le diamètre des grains correspondant.

Papiers de polissage	SiC 220	SiC 500	SiC 800	SiC 1200	SiC 2400	Pâte diamant
Diamètre des grains (μm)	68	30	22	14	10	3
Durée de polissage (s)	10	30	60	60	90	300
Pression appliquée	modérée					5 kN

Ces surfaces polies sont observées à l'aide d'un microscope interférométrique Brucker GT1 puis analysées avec le logiciel de traitement d'images Vision 64, qui calcule statistiquement les paramètres de rugosité avec une résolution latérale micrométrique et une résolution longitudinale nanométrique.

La topographie de la surface interne du tube est comparée ci-dessous avec celles de surfaces polies avec différents papiers de polissage (Figure 2.2).

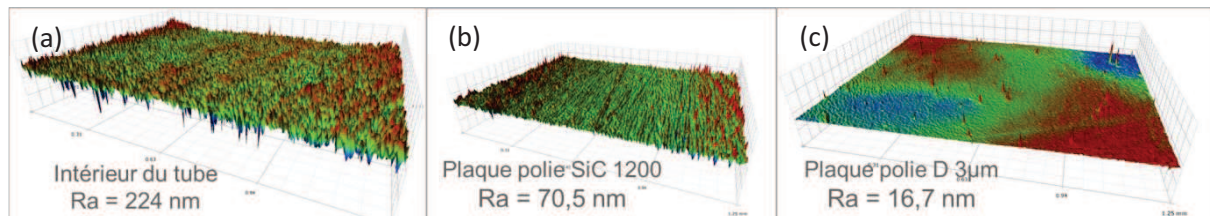


Figure 2.2 : Mesures au microscope interférométrique (a) de l'intérieur du tube, (b) de la plaque après polissage fin et (c) de la plaque après polissage avec une pâte diamant.

La rugosité moyenne (Ra) de chaque surface polie est calculée (Équation 2.1) à cinq endroits distincts puis moyennée (Tableau 2.3). Elle est ensuite comparée à celle de l'échantillon rectifié et celle de la surface interne du tube fabriqué par Valinox Nucléaire.

$$\text{Équation 2.1 : } Ra = \frac{1}{L} \int_0^L z(x) dx$$

Avec L (m), longueur totale sur laquelle sont moyennées les $z(x)$.

$z(x)$, coordonnée longitudinale et x , coordonnée latérale.

Tableau 2.3 : Rugosité moyenne de la plaque rectifiée, la surface interne du tube et des échantillons polis avec différents papiers de polissage.

Etat de surface	Rectifié	Intérieur Tube	SiC 220	SiC 500	SiC 800	SiC 1200	SiC 2400	3 μm
<i>Ra (nm)</i>	296	224	188	79	83	71	50	17
Ecart-type	30	0	3	2	3	3	2.5	5

La rugosité obtenue avec le papier SiC 220 est la plus proche de celle de l'intérieur du tube, tandis que celles obtenues par les polissages aux papiers SiC 500, SiC 800 et SiC 1200 sont très proches les unes des autres. Afin de se rapprocher des conditions de la surface interne d'un tube GV il faudrait, dans la mesure du possible, que l'absorptivité de la surface plane expérimentale soit représentative de celle de la surface interne d'un tube. C'est pourquoi des mesures d'absorptivité ont été réalisées afin de choisir la meilleure préparation des surfaces avant traitement de fusion superficielle par laser.

2.1.3 Mesures d'absorptivité

L'absorptivité correspond à la capacité de l'échantillon à absorber l'énergie du faisceau laser incident ; elle dépend d'un grand nombre de paramètres parmi lesquels la nature chimique du matériau, son état (solide, liquide, plasma), sa température, son degré d'oxydation, sa rugosité superficielle. Elle peut être calculée par la relation : $A = 1 - R_{tot}$ où A représente l'absorptivité et R_{tot} la réflectivité totale. La réflectivité totale peut être mesurée à l'aide d'une sphère intégrante qui recueille tous les rayons réfléchis par la surface de l'échantillon (Herve, 2005).

La Figure 2.3 présente le montage utilisé pour les mesures de réflectivité. Le laser sonde utilisé pour les mesures de réflectivité émet à une longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$; il délivre une énergie de quelques millijoules. Le faisceau laser est « haché » par un hacheur directement connecté à l'oscilloscope pour effectuer une détection synchrone. Le faisceau est dirigé vers la sphère intégrante d'Ulbricht. C'est une sphère dont la surface interne est recouverte d'oxyde de magnésium de réflectivité totale proche de 100 %. Sur un côté de cette sphère, la surface de l'échantillon est placée perpendiculairement au rayon laser. Après un grand nombre de réflexion sur la surface interne de la sphère, la réflexion diffuse de la surface de l'échantillon est captée par la photodiode, placée sur un autre côté de la sphère. La tension

est mesurée à l'aide d'un oscilloscope, délivrant le résultat en Volt avec une erreur relative de 20 mV.

Les mesures dépendent de la qualité du revêtement interne de la sphère intégrante. Sa réflectivité totale est supposée égale à 100 % mais elle peut être de 98 %. Afin de s'affranchir de cette erreur, tous les résultats sont divisés par la réflectivité totale de la référence, qui est donnée par un étalon revêtu du même matériau que la sphère intégrante (MgO). L'absorptivité est ensuite calculée (Tableau 2.4) puis représentée sur le graphique (Figure 2.4).

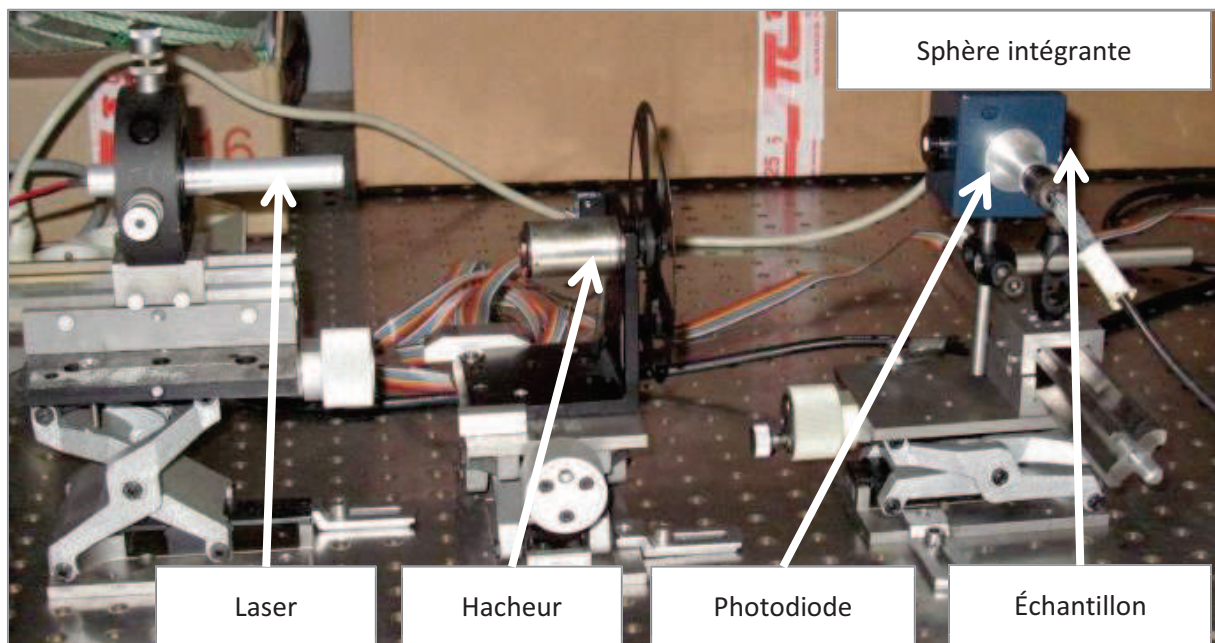


Figure 2.3 : Photo du montage de la mesure de la réflectivité diffuse.

Tableau 2.4 : Synthèse des résultats de l'expérience reliant la rugosité moyenne et l'absorptivité.

	Rectifié	Intérieur Tube	SiC 220	SiC 500	SiC 800	SiC 1200	SiC 2400	Diamant 3 μm
R_a (nm)	296	224	188	75	83.2	70.5	49.3	16.7
$\frac{R_{tot_{surface}}}{R_{tot_{ref}}}$	0.38	0.58	0.80	0.70	0.70	0.70	0.68	0.71
$A = 1 - \frac{R_s}{R_{ref}}$	0.62	0.42	0.20	0.30	0.30	0.30	0.32	0.29

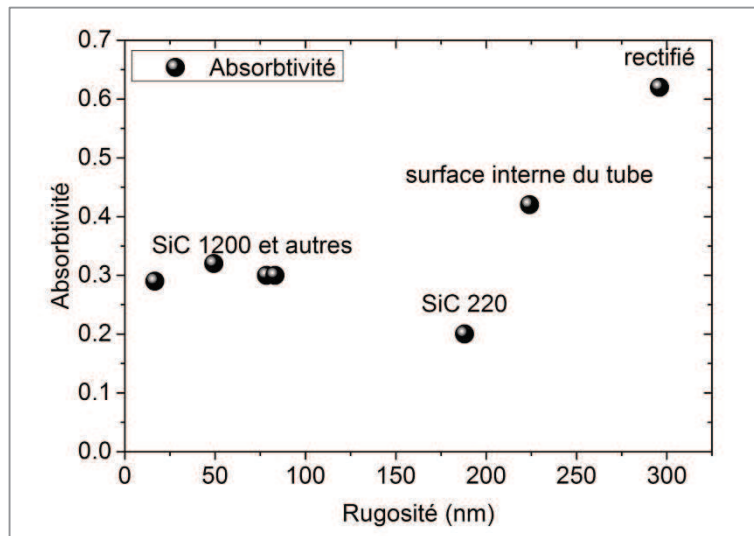


Figure 2.4 : Absorptivité relative de l'échantillon d'alliage 690 en fonction de la rugosité moyenne R_a .

Les points représentant la surface interne du tube et la surface rectifiée de la plaque sont éloignés de ceux qui représentent les surfaces polies aux papiers SiC. L'erreur relative des mesures est représentée par la taille des points. Les échantillons polis jusqu'aux papiers 800, 1200, 2400 et jusqu'à la pâte diamant présentent une rugosité plus faible ($R_a < 100 \text{ nm}$) que celle de la surface interne du tube (224 nm) mais une absorptivité plus grande ($A \approx 0.3$) que celle des échantillons polis jusqu'au papier 220 ($A \approx 0.2$). Afin de conserver une surface polie, suffisamment absorbante au rayonnement et reproductible, les surfaces à traiter ont finalement été polies jusqu'au papier SiC 1200. Elles présentent alors une rugosité moyenne $R_a = 70 \text{ nm}$ et une absorptivité de 30 %.

Pour nettoyer la surface d'éventuels résidus chimiques apportés pendant le polissage mécanique, l'échantillon immergé dans une solution d'éthanol est placé dans un bain à ultrasons pendant 10 à 15 minutes. Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol puis séchés à l'air comprimé. Avant et après traitement laser, ils sont conditionnés dans un dessiccateur puis dans des boîtes en plastique dans le but de préserver la composition chimique et d'éviter les rayures.

2.2 Traitements de surfaces par laser nano pulsé

2.2.1 Montage expérimental

Le laser utilisé pour traiter les surface est un laser de la marque IPG fibré dopé Ytterbium de longueur d'onde $1.06\ \mu m$, installé au CEA au Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers (LISL). Afin de traiter toute la surface de l'échantillon, le déplacement du faisceau laser sur l'échantillon est assuré par une tête galvanométrique. Elle redirige le faisceau en déplaçant très rapidement un jeu de deux miroirs avec une précision de quelques nanomètres à la surface d'un échantillon positionné à une distance bien précise qui correspond à la distance focale d'une lentille. Cette lentille permet de balayer le faisceau sur une surface plane perpendiculaire à son axe de propagation, tout en gardant le même profil spatial. En parallèle de ce faisceau, un pointeur laser rouge d'alignement permet de vérifier la trajectoire du laser sans la puissance. La puissance délivrée par le laser avant et après traitement de la surface est vérifiée à l'aide d'un wattmètre.

Le faisceau laser présente une distribution spatiale de puissance gaussienne. Il délivre une puissance moyenne maximale de $17\ W$ soit une fluence maximale $F = 7\ J/cm^2$ calculée selon l'Équation 2.2 :

$$\text{Équation 2.2 : } F \left(\frac{J}{cm^2} \right) = \frac{P}{f \times S}$$

Avec $P\ (W)$ la puissance moyenne du faisceau laser mesurée par le Wattmètre.

Avec $f\ (Hz)$ la fréquence des impulsions.

Avec $S\ (cm^2)$ la surface du faisceau laser.

La durée des impulsions a été déterminée avec une photodiode rapide. Elle est d'environ $140\ ns$ à mi-hauteur de la Lorentzienne normalisée (Annexe 3) La fréquence est fixée à $20\ kHz$ mais peut être augmentée jusqu'à $50\ kHz$.

Tous les éléments optiques sont alignés et fixés sur un même rail. Le porte-échantillon est positionné sur une table micrométrique permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions. Au-dessus de celui-ci, un système d'aspiration permet d'évacuer les aérosols

vaporisés pendant le traitement laser afin de ne pas charger l'atmosphère en particules métalliques (Figure 2.5).

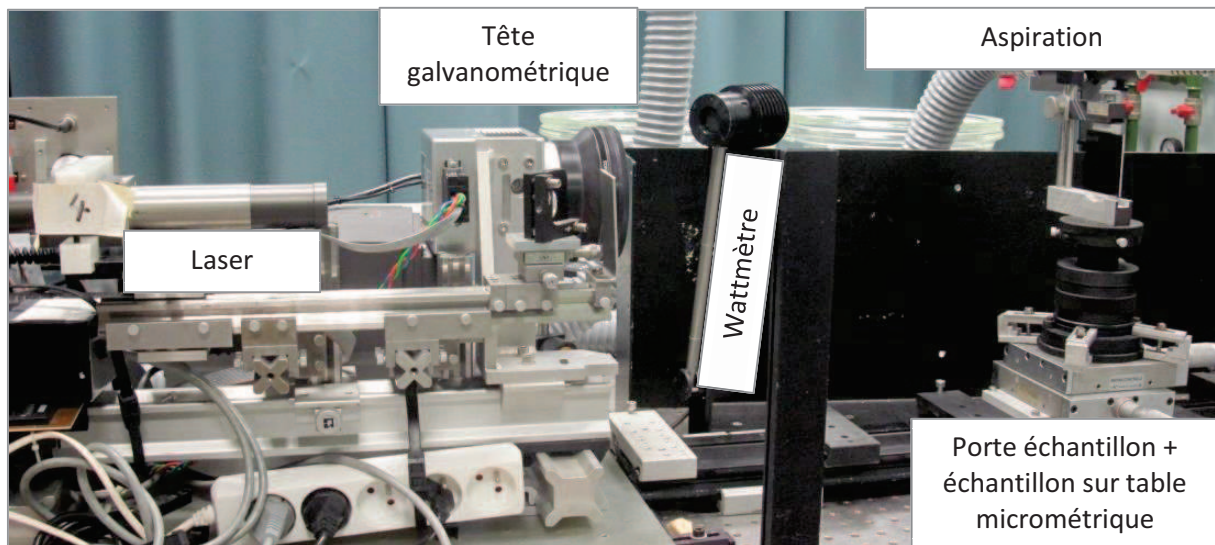


Figure 2.5 : Photo du montage expérimental permettant de traiter les surfaces au laser (l'ensemble 'laser et tête galvanométrique' est couvert d'un capot lors des traitements).

La répartition de l'énergie est mesurée au plan focal à l'aide d'une caméra Spiricon CCD (Charge Coupled Device) avant chaque série de traitement laser. La surface de l'échantillon est placée à une distance fixe qui correspond à la distance focale dont la détermination est expliquée dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Détermination de la distance focale

La distance focale est la distance entre la sortie du faisceau laser délivré par la tête galvanométrique et le point focal. Ce dernier correspond à la concentration maximale de la densité d'énergie du faisceau laser.

En utilisant une plaque peinte en noir qui absorbe l'énergie du faisceau laser, la distance focale peut être déterminée visuellement. La plaque est placée sur le porte-échantillon, lui-même fixé sur une table micrométrique. Le faisceau laser trace une ligne d'impacts à la surface de la plaque à une distance focale supposée. La plaque est déplacée de 2 mm horizontalement le long du rail avec la table micrométrique, afin de supposer une autre distance focale. La ligne d'impacts suivante est tracée en dessous de la précédente pour réaliser manuellement la caustique du rayonnement. Les lignes d'impacts les plus claires sont celles où le diamètre de

faisceau laser est le mieux focalisé, donc celui qui présente la plus grande densité de puissance. Les distances correspondantes aux lignes plus claires permettent de définir une zone dans laquelle se trouve le plan focal du laser.

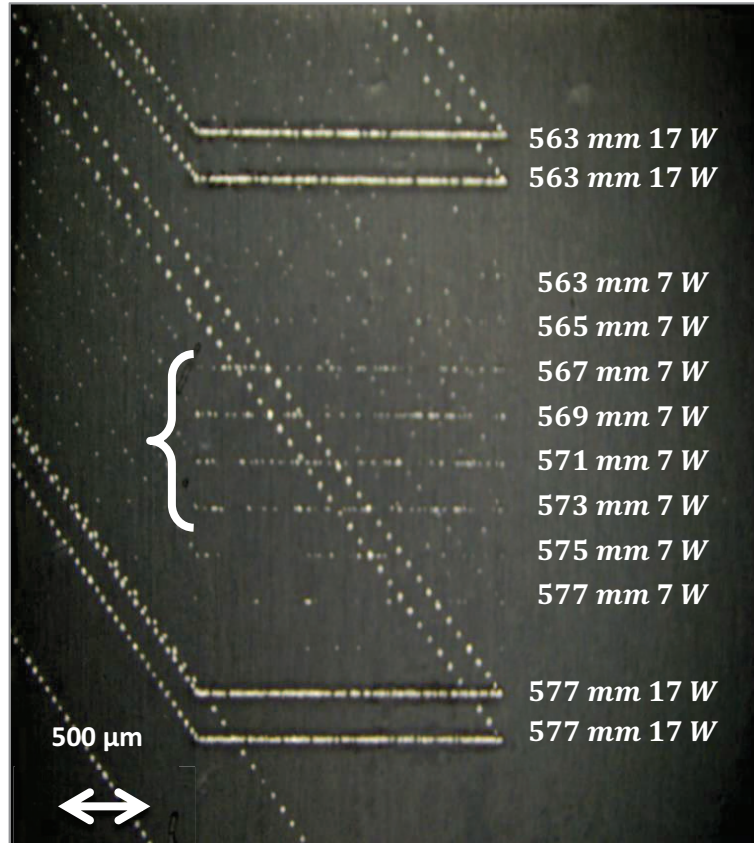


Figure 2.6 : Détermination de la zone focale du faisceau laser à l'aide d'une plaque peinte.

En utilisant une puissance moyenne de 7 W, la zone focale (567 mm à 573 mm) est identifiée rapidement. Ce protocole est un préambule à la détermination plus précise de la distance focale avec la caméra Spiricon CCD (Charge Coupled Device) en la déplaçant tous les millimètres dans cette zone (Figure 2.7).

Afin de ne pas détériorer les capteurs, des atténuateurs de densité optique variable sont placés entre le faisceau et la caméra. Cela n'altère pas la forme du faisceau, seulement l'intensité délivrée. Le profil du faisceau alors obtenu est tracé par le logiciel Spiricon relié à la caméra. Les profils gaussiens enregistrés par le logiciel sont choisis perpendiculaires : horizontaux (H) et verticaux (V) afin de vérifier la symétrie circulaire du faisceau.

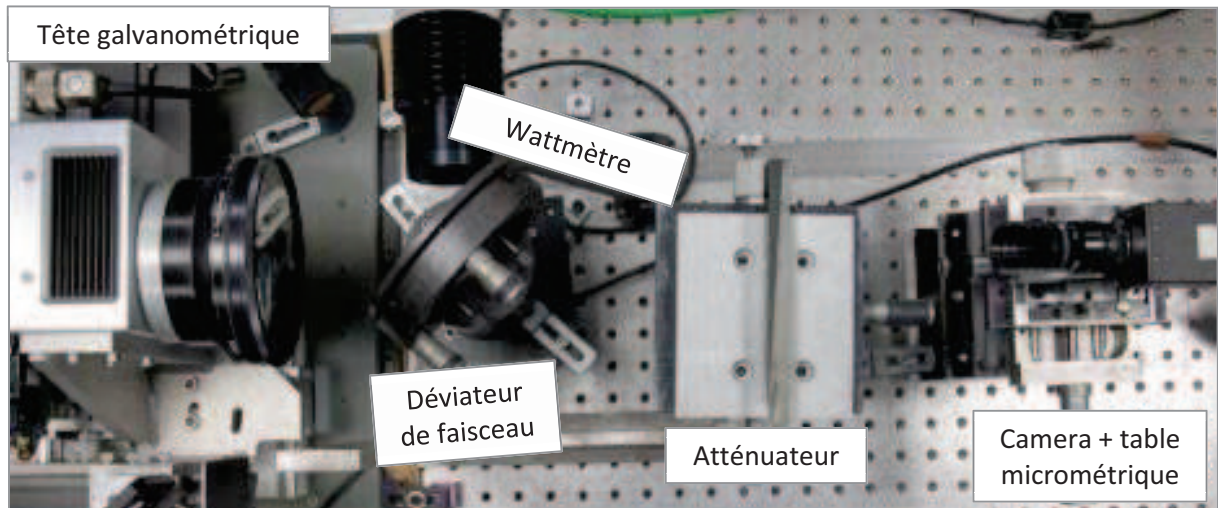


Figure 2.7 : Alignement de la caméra CCD sur le faisceau laser.

Cette caméra permet de caractériser le faisceau au point focal car ce faisceau gaussien présente un astigmatisme certain loin du point focal (à $\pm 8 \text{ mm}$). Les deux gaussiennes H et V ne se superposent que lorsque le spot est circulaire (Figure 2.8).

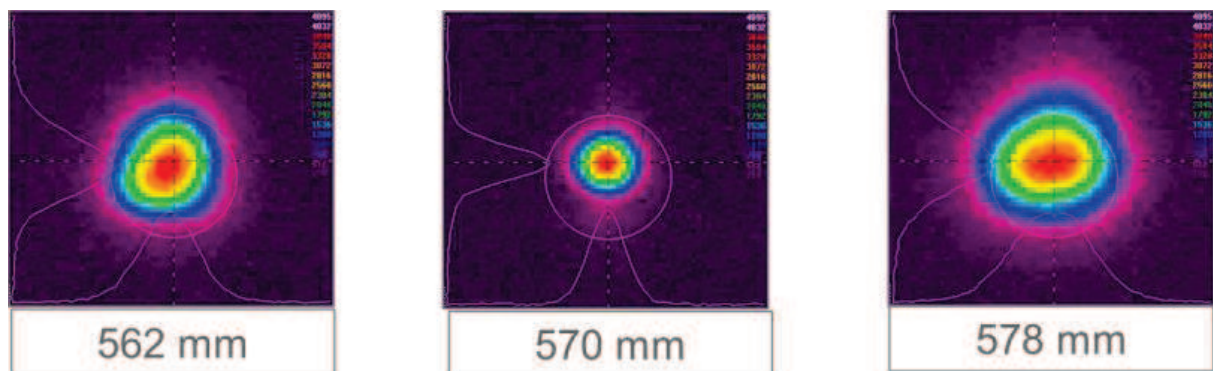


Figure 2.8 : Représentation du faisceau laser en fonction de la distance entre la tête galvanométrique et la caméra, de part et d'autre du point focal.

Afin de déterminer le plan focal, la largeur du faisceau à mi-hauteur (FWHM) est représentée pour les profils gaussiens horizontaux et verticaux (Figure 2.9).

La distance focale correspond à la distance à laquelle l'énergie délivrée est maximum et le diamètre du faisceau est le plus faible. Le faisceau est plus circulaire, c'est-à-dire que la largeur du faisceau à mi-hauteur (FWHM) de H et de V se superposent en un minimum. Ces conditions sont réunies pour une distance égale à 570 mm .

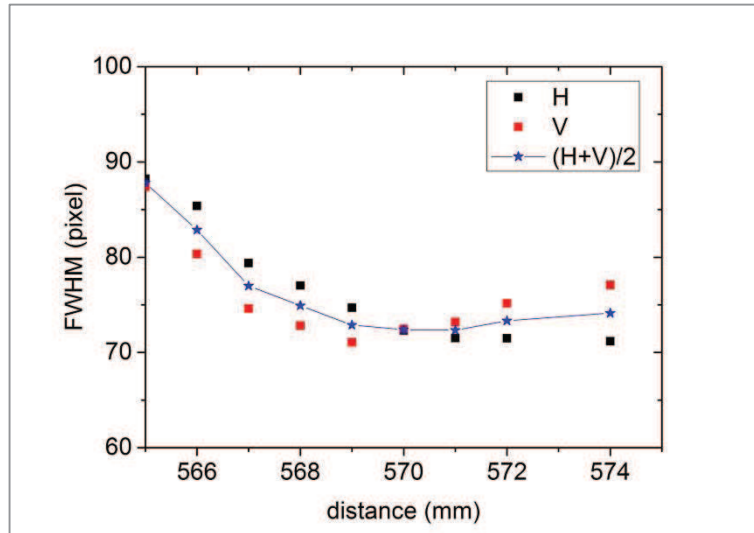


Figure 2.9 : Détermination graphique de la distance focale du faisceau laser.

Les profils gaussiens horizontaux et verticaux au plan focal, analysés par le logiciel de la caméra CCD, sont tracés et lissés avec le programme automatique proposé par Origin® en utilisant la méthode des moindres carrés (Figure 2.10).

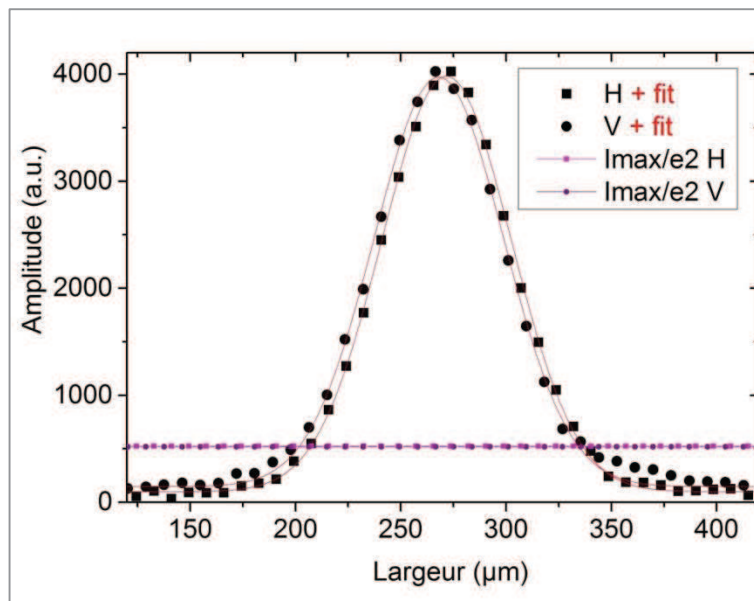


Figure 2.10 : Représentation spatiale du faisceau laser et lissage des profils gaussiens horizontaux et verticaux mesurés expérimentalement avec une caméra CCD.

La répartition spatiale de l'éclairement $I(r)$ est représentée selon l'Équation 2.3 :

$$\text{Équation 2.3 } I(r) = I_{\max} e^{-\frac{2r^2}{R^2}}$$

Avec $I_{\max}$ (W/cm^2) l'éclairement maximal déposé par impact laser.

Avec r (cm) la distance jusqu'au centre de l'impact.

Avec R (cm) le rayon de l'impact laser.

Le diamètre du faisceau est défini lorsque $I = \frac{I_{\max}}{e^2} \Leftrightarrow d_{\text{faisceau}} = 125 \mu m$.

2.2.3 Conditions des traitements de fusion superficielle par laser nano pulsé

Après préparation de l'échantillon, celui-ci est placé perpendiculairement au faisceau laser. La fréquence est fixée à 20 kHz et le diamètre est choisi constant pour toutes les variations de puissance. Les surfaces des échantillons sont recouvertes d'impacts dont le motif est différent suivant le taux de recouvrement (Figure 2.11).

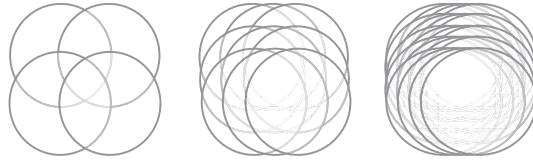


Figure 2.11 : Recouvrement d'impacts pour $LR = 50\%$, $LR = 70\%$ et $LR = 90\%$.

La vitesse de balayage v (Équation 2.4) est déterminée par la distance entre deux centres d'impacts successifs d , liée au taux de recouvrement LR (%) et au diamètre du faisceau et la fréquence f .

$$\text{Équation 2.4 } v \text{ (mm/s)} = d_{\text{faisceau}} \text{ (mm)} \left(1 - \frac{LR (\%)}{100}\right) \times f \text{ (Hz)}$$

Le laser peut balayer la surface en suivant des motifs différents. Celui choisi dans cette étude consiste à faire un aller puis à se décaler perpendiculairement d'une ligne d'impacts à l'autre avant de repartir en sens inverse. La distance entre les lignes d'impacts (Équation 2.5) est égale à la distance entre deux centres d'impacts.

$$\text{Équation 2.5 } d \text{ (mm)} = d_{\text{faisceau}} \text{ (mm)} \left(1 - \frac{LR (\%)}{100} \right)$$

Pour l'étude des mono-impacts, une distance deux fois supérieure au diamètre du faisceau ($d_{\text{faisceau}} = 125 \mu\text{m}$) a été laissée entre deux centres d'impacts. Dans ce cas, la vitesse choisie est de 5000 mm/s et la distance interligne est égale à $250 \mu\text{m}$.

Pour traiter une surface entière par recouvrement des impacts, les vitesses de balayage et les distances interlignes sont calculées et rassemblées dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Vitesse de balayage et distance interlignes en fonction du taux de recouvrement.

<i>LR (%)</i>	<i>v (mm/s)</i>	<i>d (μm)</i>
10	2250	112.5
20	2000	100
30	1750	87.5
40	1500	75
50	1250	62.5
60	1000	50
65	875	43.8
70	750	37.5
75	625	31.3
80	500	25
90	250	12.5

La gamme de puissances moyennes sur laquelle l'étude a été réalisée est comprise entre 7 W et 16 W . L'observation des mono impacts a été effectuée entre 7 W et 16 W par pas de 1 W . Les traitements sous air et sous argon ont été effectués entre 7 W et 16 W par pas de 1.8 W . Ces puissances moyennes mesurées permettent de calculer la fluence (Équation 2.2), la puissance crête (Équation 2.6) associées, et les densités de puissance (ou éclaircissement) qui sont comprises entre 20 MW/cm^2 et 58 MW/cm^2 .

$$\text{Équation 2.6 : } P_{\text{crête}} = \frac{P}{f \times d_p}$$

Avec $P(W)$ la puissance moyenne du faisceau laser mesurée par le Wattmètre,

$f \text{ (Hz)}$ La fréquence des impulsions,

$d_p \text{ (s)}$ La durée de l'impulsion.

Ces résultats sont répertoriés dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Fluence, puissance crête et densité de puissance délivrées par le faisceau laser en fonction de la puissance moyenne mesurée.

Puissance moyenne P (W)	Fluence F (J/cm ²)	Puissance crête $P_{crête}$ (W)	Densité de puissance (W/cm ²)
7	2.9	2500	2.0×10^7
8	3.3	2857	2.3×10^7
8.8	3.6	3142	2.6×10^7
9.5	3.9	3392	2.8×10^7
10	4.1	3571	2.9×10^7
10.6	4.3	3785	3.1×10^7
11	4.5	3928	3.2×10^7
12	4.9	4285	3.5×10^7
12.4	5.1	4428	3.6×10^7
13	5.3	4642	3.8×10^7
14	5.7	5000	4.1×10^7
14.2	5.8	5071	4.1×10^7
15	6.1	5357	4.4×10^7
16	6.5	5714	4.7×10^7
20	8.1	7142	5.8×10^7

2.2.4 Traitements sous argon et collecte des aérosols

Afin d'analyser ce qui est ablaté de la surface pendant le traitement de fusion par laser nano pulsé, une expérience de récupération des aérosols issus de l'interaction laser-matière sur un filtre est mise en place. La Figure 2.12 présente le montage expérimental. L'échantillon est enfermé dans une cellule en aluminium étanche et équipée d'un hublot. Ce hublot est en quartz cristallin, transparent à la longueur d'onde du laser aux puissances imposées.

Afin de collecter toutes les particules, un gaz inerte (argon) dont le débit est de 100 mL/min balaye la surface pendant le traitement et accompagne les particules vers un filtre en nitrate de cellulose. Ce filtre est placé en sortie de cellule et la récupération de particule est supposée totale (Dewalle, 2009). Cette expérimentation devrait permettre de connaître qualitativement et quantitativement les espèces ablatées lors du traitement de fusion superficielle par laser, le but étant de corréler ce qui « reste » à la surface et ce qui « part » pendant l'interaction avec le laser.

Le choix des paramètres de traitement est réalisé pour pouvoir comparer avec les traitements sous air. Dans cet objectif, les puissances sont : 7 W, 8.8 W, 10.6 W, 12.4 W, 14.2 W, 16 W et les taux de recouvrement : 50 %, 70 % et 90 %.

Les particules sont recueillies sur un filtre dissout dans de l'acide nitrique. Les solutions sont analysées par ICP-OES (Inductively Coupled plasma Optical Emission Spectrometry) pour avoir une précision inférieure au ppb. La surface traitée est analysée par Spectrométrie à Décharge Luminescente pour observer le profil de composition par érosion couche par couche de la surface vers la matrice métallique.

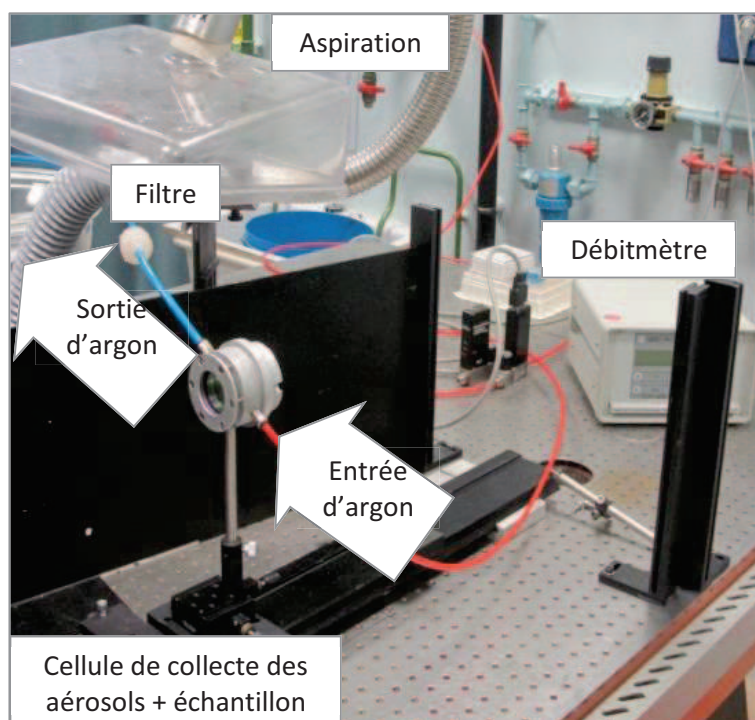


Figure 2.12 : Photo du montage permettant de collecter les aérosols.

Afin de vérifier la répétabilité de la collecte des aérosols, deux traitements répétés six fois (8.8 W ; 70 %) et (12.4 W ; 90 %) (Tableau 2.7) ont été analysés. Les résultats des analyses de composition chimique des filtres et l'observation des profils de composition chimique ont permis de vérifier la répétabilité de cet essai (Annexe 4).

Tableau 2.7 : Nombre d'échantillons par condition de traitement sous argon.

<i>LR \ P</i>	<i>7 W</i>	<i>8.8 W</i>	<i>10.6 W</i>	<i>12.4 W</i>	<i>14.2 W</i>	<i>16 W</i>
50 %	1	1	1	1	1	1
70 %	1	6	1	1	1	1
90 %	1	1	1	6	1	1

2.3 Traitements de surfaces par laser milli pulsé

Différents essais ont été réalisés avec des impulsions laser 1000 fois plus longues afin d'étudier l'effet d'un régime d'interaction laser-matière différent qui permet d'observer l'interaction laser-matière avec une caméra rapide (30 *kHz*). La dynamique de fusion / solidification de la surface en fonction de la puissance et de la durée d'impulsion est ainsi filmée lors du dépôt d'énergie laser à la surface de l'échantillon. Cela permet d'observer le comportement de la surface impactée pendant et après l'impulsion laser.

L'épaisseur de la zone affectée est d'autant plus importante que la durée d'impulsion augmente. Les analyses des impacts laser milli pulsé devraient permettre de comprendre certains phénomènes thermophysiques intervenant pendant l'interaction laser-alliage 690.

2.3.1 Montage expérimental

Le laser TRUMPF utilisé est un laser disque Yb:YAG dont la longueur d'onde est de 1.03 μm . Il est disposé à l'ENSAM au Laboratoire des Procédés d'Ingénierie en Mécanique des Matériaux (PIMM). Le faisceau laser est acheminé par une fibre de diamètre de 200 μm et passe par une lentille de collimation de 200 *mm* et une lentille de focalisation de 560 *mm*. Le diamètre du faisceau laser théorique peut être calculé selon l'Équation 2.7 :

$$\text{Équation 2.7 : } d_{\text{faisceau}} = d_{\text{fibre}} \times \frac{d_{\text{focalisation}}}{d_{\text{collimation}}} = 560 \mu m$$

Au plan focal, le faisceau laser a une distribution homogène, appelé « Top Hat » (Figure 2.13) et son diamètre est égal à 536 μm . En parallèle de ce faisceau, un pointeur laser rouge d'alignement permet de vérifier le positionnement du laser.

Contrairement aux traitements avec le laser nano pulsé, le faisceau reste fixe. Le balayage de toute la surface est lié au déplacement d'une table (x,y) perpendiculaire au faisceau laser sur laquelle l'échantillon est positionné (Annexe 5).

Le signal est continu mais peut être haché jusqu'à une durée d'impulsion minimale de 0.3 *ms* et délivré à une fréquence de quelques dizaines de Hertz. La puissance crête minimale délivrée par le laser est de 320 *W* et maximale de 10 *kW*.

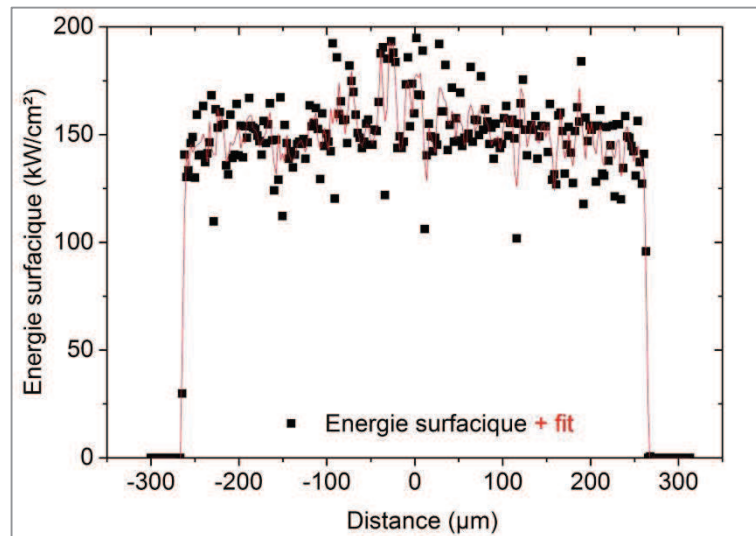


Figure 2.13 : Distribution Homogène dit « Top Hat » de l'énergie du faisceau laser milli pulsé.

2.3.2 Conditions des traitements de fusion superficielle par laser milli pulsé

Le taux de recouvrement et la distance entre deux lignes d'impacts sont calculés à l'aide des formules décrites au chapitre 2.2.3 : Équation 2.4 et Équation 2.5. Pour les mêmes raisons que pour les traitements laser nano pulsé, le diamètre est choisi constant pour les calculs de vitesse et de distance interlignes lors des traitements de surface. La vitesse de déplacement de la table est calculée pour une fréquence de 10 *Hz*. En fonction du taux de recouvrement, les vitesses et les distances interlignes sont calculées et rassemblées dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Vitesse de balayage (v) et distance interlignes (d) en fonction du taux de recouvrement (LR).

LR (%)	v (mm/s)	d (µm)
10	4.5	450
20	4	400
30	3.5	350
40	3	300
50	2.5	250
60	2	200
65	1.75	175
70	1.5	150
75	1.25	125
80	1	100
90	0.5	50

Afin d'observer différents régimes d'interaction laser-alliage, les durées d'impulsions sont choisies égales à 0.3 ms et 0.5 ms. La fréquence est fixée à 10 Hz afin que la température en surface se rapproche de la température ambiante, avant que l'impulsion laser suivante ne rencontre la surface de l'échantillon, décalée de la distance interlignes. En effet, l'homogénéité du traitement réside dans la stabilité des conditions initiales imposée par l'état de surface avant impact laser.

Les mono impacts sont observés pour des puissances crêtes variant de 320 W à 700 W pour une durée d'impulsion de 0.3 ms (Tableau 2.9) et de 320 W à 600 W pour une durée d'impulsion de 0.5 ms (Tableau 2.10). Les densités de puissance correspondantes sont alors comprises entre 160 MW/cm² et 360 MW/cm², soient 100 fois moins que celles utilisées en régime nano pulsé.

Tableau 2.9 : Fluence, puissance crête et densité de puissance délivrées par le faisceau laser en fonction de sa puissance moyenne pour une durée d'impulsion de 300 µs.

Puissance moyenne P (W)	Fluence F (J/cm ²)	Puissance crête $P_{crête}$ (W)	densité de puissance (W/cm ²)
1	49	320	1.6×10^5
1.2	61	400	2×10^5
1.5	76	500	2.6×10^5
1.8	92	600	3×10^5
2.1	107	700	3.6×10^5

Tableau 2.10 : Fluence, puissance crête et densité de puissance délivrées par le faisceau laser en fonction de sa puissance moyenne pour une durée d'impulsion de 0.5 ms.

Puissance moyenne P (W)	Fluence F (J/cm ²)	Puissance crête $P_{crête}$ (W)	densité de puissance (W/cm ²)
1.6	82	320	1.6×10^5
2.0	102	400	2×10^5
2.5	127	500	2.6×10^5
3.0	153	600	3×10^5

Les paramètres pour traiter les surfaces avec le laser milli pulsé sont choisis pour observer l'influence de la puissance, la durée d'impulsion et le taux de recouvrement sur l'enrichissement en chrome de l'extrême-surface. Ces combinaisons de paramètres sont répertoriées dans le Tableau 2.11.

Tableau 2.11 : Paramètres des traitements de surfaces par laser milli pulsé.

Durée d'impulsion (<i>ms</i>)	Puissance moyenne <i>P</i> (<i>W</i>)	<i>LR</i> (%)
0.3	1	10
0.3	1	50
0.3	1.8	10
0.3	1.8	70
0.5	2	70

2.4 Caractérisation des surfaces traitées par laser

Afin de discriminer les échantillons selon leur état de surface après traitement laser, les surfaces sont observées à l'aide de techniques complémentaires. La géométrie des surfaces est observée à l'aide d'un microscope interférométrique et les paramètres (comme la rugosité moyenne) de surface en sont déduits. Ces mesures sont complétées par les observations au microscope électronique à balayage qui permettent d'observer les modifications microstructurales et les défauts (fissures, précipités) de taille micrométrique.

L'augmentation de la température peut oxyder la surface et la solidification rapide de la zone affectée peut induire une diminution la taille des grains. Les observations microstructurales en coupe permettent de distinguer la couche d'oxyde formée et de juger de la qualité (homogénéité, continuité) de cette couche. L'épaisseur de la zone affectée peut être observée lorsqu'elle est supérieure à 1 μm . Les analyses de diffraction des électrons rétrodiffusés permettent de mesurer la taille des grains avant et après traitement laser. Celle-ci doit être comprise entre 5 μm et 40 μm car les petits grains favorisent la diffusion et donc le relâchement du nickel selon Clauzel et al. (Tableau 1.2) (Clauzel, et al., 2010).

La composition chimique de la surface est analysée à l'aide de deux types d'analyses spectrométriques : (1) Une analyse globale (12 mm^2) de la composition chimique de la surface vers le matériau non modifié est réalisée par spectrométrie à décharge lumineuse, (2) Une analyse des liaisons entre atomes sur les premiers nanomètres ($< 10 \text{ nm}$) est réalisée par spectrométrie de photoélectrons X. Ces analyses permettent de calculer le rapport de chrome par rapport au nickel en surface sous forme de profil et de valeur maximale atteinte.

Ces analyses ne permettent pas d'observer les modifications nanométriques ni les structures cristallographiques post traitement. C'est pourquoi une couche d'oxyde formée par laser nano

pulsé a été analysée au microscope électronique en transmission et une couche d'oxyde formée par laser milli pulsé a été analysée par spectrométrie des électrons Auger.

Les surfaces susceptibles de relâcher le moins de nickel, selon les critères de Clauzel et al. résumés dans le Tableau 1.2 (Clauzel, et al., 2010), seront testées dans la Plateforme d'ETudE du Relâchement (PETER) du Centre Technique AREVA NP.

Certaines techniques d'analyse nécessitent une préparation en coupe transverse de la surface des échantillons après traitement laser.

2.4.1 Microscopie interférométrique

Le microscope interférométrique utilisé est le Contour GT1 de marque Brucker. Il est disponible au LANIE (Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire) sur le centre du CEA de Saclay L'objectif (x5) est de type « Michelson » et l'objectif (x20) est de type « Mirau » (Figure 2.14) (Raphet, 2006).

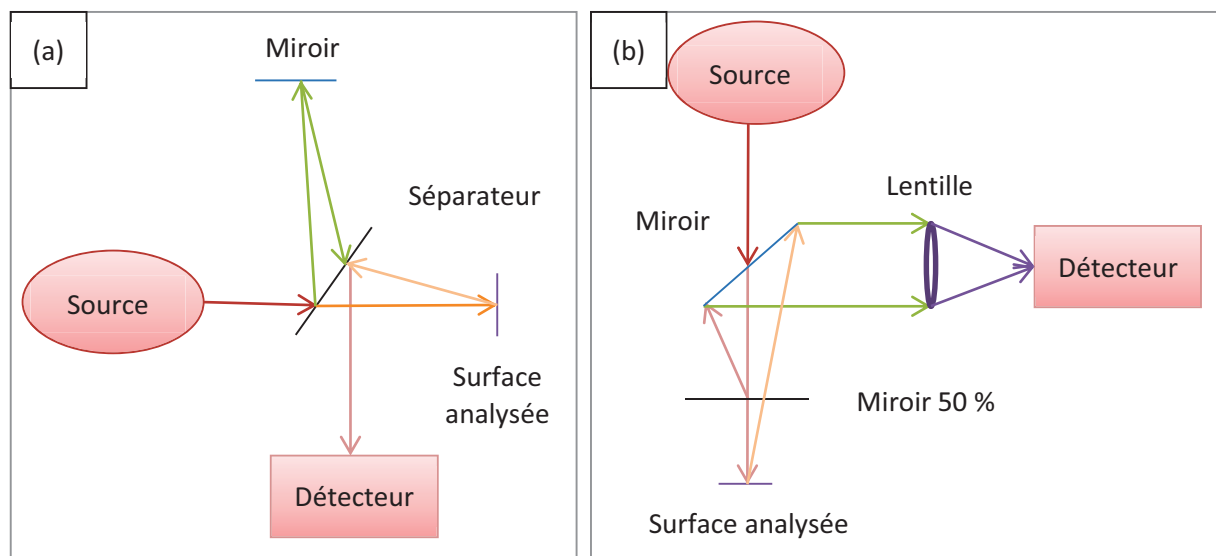


Figure 2.14 : Schéma de fonctionnement de l'interféromètre de type (a) « Michelson » et (b) « Mirau ».

La lumière issue de la source est partagée en deux faisceaux : le premier est réfléchi par l'objet, le second est renvoyé sur le miroir de référence. Les interférences entre les fronts d'onde des signaux réfléchis sont alors mesurées par une caméra (Raphet, 2006) et analysées par le logiciel « vision 64 ». Les analyses d'images en trois dimensions permettent de reconstituer le

profil 3D de la surface avec une résolution latérale micrométrique et une résolution longitudinale nanométrique.

Les coordonnées géométriques permettent de calculer les paramètres de rugosité de la surface avant et après traitement laser. La modification de la rugosité moyenne, R_a est une première conséquence de la superposition d'impacts laser. La représentation 3D d'un impact permet aussi de calculer le volume de matière vaporisée en soustrayant le volume de matière au-dessus de la surface théorique avec le volume de 'vide' en dessous de la ligne de base.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation de la morphologie et de la microstructure superficielle des échantillons avant et après traitement laser est réalisée à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage à canon à effet de champ (MEB-FEG), équipés de différents détecteurs. Le premier est un MEB-FEG Jeol au LISL (Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers) sur le centre du CEA de Saclay. Le second est un MEB-FEG LEO 1530 / CARL ZEISS au département métallographie du Centre Technique AREVA du Creusot.

Le schéma du principe de fonctionnement du MEB d'après (Paqueton, et al., 2006) est rappelé sur la Figure 2.15.

Les deux microscopes disposent de:

- Un détecteur d'électrons secondaires (SE), permettant de distinguer la morphologie de la surface en analysant les contrastes de topographie.
- Un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE), sensible aux différences de composition chimique, permettant de distinguer les grains et les précipités.
- Un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permettant d'analyser localement une composition chimique.

En outre, le MEB-FEG LEO 1530 / CARL ZEISS dispose de :

- Un détecteur *InLens* permettant d'analyser les électrons provenant de l'extrême-surface en les recueillant directement dans la colonne d'émission des électrons

primaires. Ceci permet d'obtenir des informations sur la topographie plus nettes à de plus forts grossissements.

- Une colonne de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) permettant de cartographier les orientations cristallines, donc de distinguer les grains et la recristallisation post traitement laser.

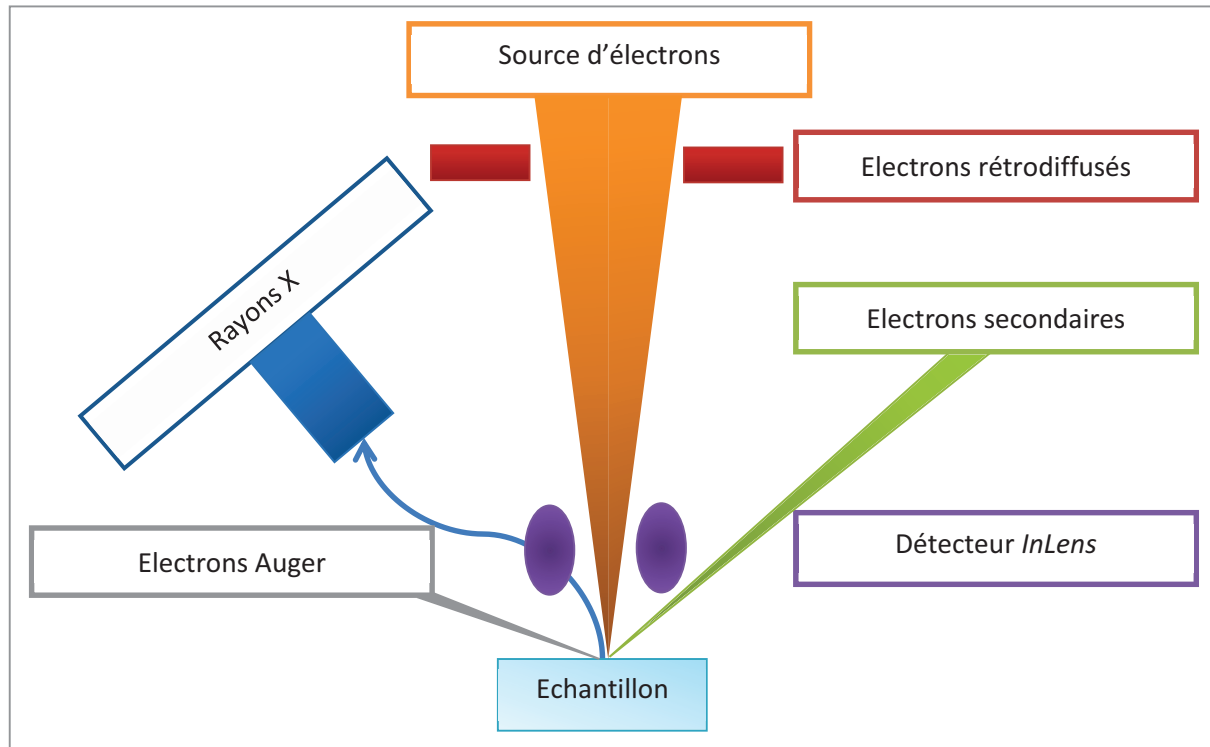


Figure 2.15 : Schéma du principe de fonctionnement du MEB.

2.4.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Certains échantillons de $15 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$ traités au laser sont destinés à l'observation microstructurale en coupe transverse de la surface. Ils sont découpés en deux à l'aide d'une micro-tronçonneuse PRESI. La surface modifiée par le traitement laser est protégée par un dépôt d'or et/ou une feuille d'aluminium afin de ne pas altérer les modifications lors de l'enrobage à chaud dans une résine conductrice au carbone. Ensuite, la surface (perpendiculaire à la surface traitée au laser) est polie mécaniquement en utilisant tous les papiers SiC (Tableau 2.2) puis les draps recouverts de pâte diamant allant jusqu'au grade $1 \mu\text{m}$. Enfin, une finition à la silice colloïdale est réalisée sur table vibrante pendant 10 h à 15 h. Ceci permet d'annihiler tout écrouissage dû au polissage et de faire

ressortir les grains (solution légèrement basique) afin de mieux distinguer les orientations cristallographiques avec le détecteur EBSD (Diffraction des électrons rétrodiffusés) par exemple.

Cette technique de diffraction des électrons rétrodiffusés est implantée sur le MEB FEG LEO 1530 / CARL ZEISS au département métallographie du Centre Technique AREVA du Creusot. La résolution latérale est de l'ordre de 20 nm à 50 nm et de quelques dizaines de nanomètre en profondeur. La diffraction des électrons rétrodiffusés permet d'accéder à une mesure globale de la microstructure dans un poly-cristal. Le principe est d'analyser le cliché de diffraction pour obtenir l'orientation du cristal dans le volume d'analyse. La reconstruction des grains et l'analyse de leur forme permet d'en déduire la texture morphologique (taille, forme des grains) et la texture cristallographique (distribution des orientations). Les diagrammes de Kikuchi sont constitués de bandes, représentant la trace des plans diffractants. En connaissant la position des atomes dans la maille élémentaire et le paramètre de maille du cristal, les familles de plans (hkl) sont indexées (Figure 2.16) et l'orientation cristallographique du volume considéré en est déduite (Baudin, 2010).

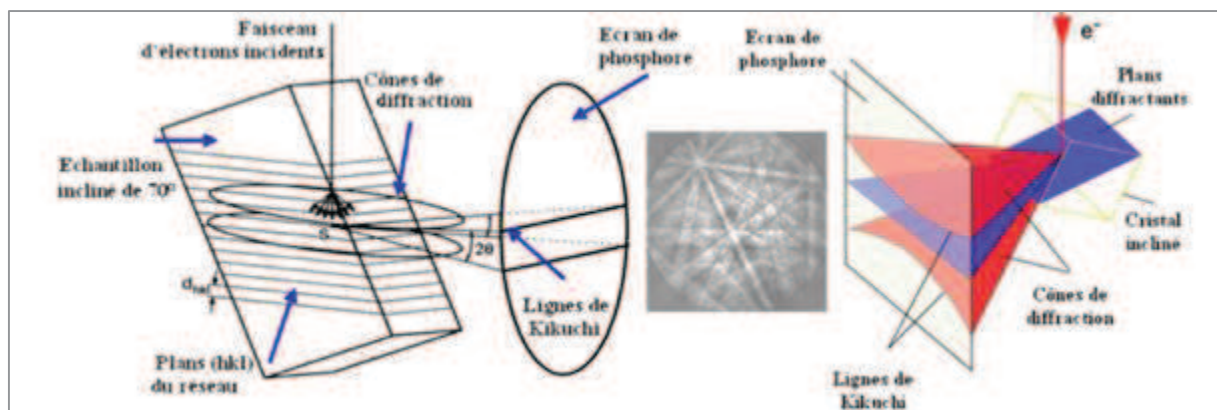


Figure 2.16 : indexation cristallographique d'un échantillon (Brisset, et al., 2008).

L'indexation peut être couplée à un pilotage du faisceau et/ ou une platine motorisée. Il est alors possible de balayer la surface de l'échantillon en spécifiant un pas permettant d'analyser une multitude de points. Deux points côte à côte ayant la même orientation appartiennent au même grain. Chaque grain est ensuite coloré en fonction de l'orientation des points qui le composent. Ainsi, il est possible de déduire une taille moyenne des grains, d'observer leur forme, des orientations préférentielles et d'en déduire la texture de la zone analysée. Chaque

grain recristallisé n'est défini que par une seule orientation. En revanche, lorsque le matériau est déformé, un même grain peut présenter une dispersion d'orientations. Ceci permet d'appréhender les mécanismes de restauration ou de recristallisation. Aussi, lorsque la désorientation est importante d'un point à un autre, le joint de grain est détecté (Baudin, 2010).

2.4.4 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Cette spectroscopie utilise les rayons X caractéristiques générés par un échantillon irradié par un faisceau d'électrons dans un MEB (Figure 2.15). Le détecteur est présent sur les deux MEB utilisés au LISL (Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers) au CEA de Saclay et au centre technique AREVA.

Ces rayons sont spécifiques à chaque élément. Avec un étalonnage approprié il est possible d'analyser la composition chimique de manière qualitative et quantitative d'un point sur un échantillon introduit dans le MEB. La résolution est de quelques micromètres en fonction de la taille des éléments analysés et de la tension appliquée (Karlik, et al.).

Les surfaces sont principalement analysées avec une tension d'accélération de 15 *kV* et une distance de travail de 10 *mm*. Pour réduire la poire d'analyse en profondeur, des analyses sont aussi menées avec une tension d'accélération de 5 *kV*. Etant donné que certaines raies des couches atomiques K se confondent, l'analyse est ensuite vérifiée avec une tension plus élevée (15 *kV* voire 20 *kV*), permettant d'atteindre les raies des couches atomiques L.

2.4.5 Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

Le spectromètre à décharge lumineuse est disponible au LISL au CEA de Saclay. Cette technique d'analyse permet une analyse élémentaire quantitative et qualitative de la composition chimique d'une surface. Les échantillons sont donc manipulés avec des gants. L'aire analysée est égale à 12 *mm*². La génération d'un plasma permet d'éroder l'échantillon au fur et à mesure de l'analyse et donc de tracer un profil de composition chimique de la surface vers le cœur du matériau (Chartier, et al., 2007).

Le spectromètre Horiba Jobin Yvon GD-Profilier 2 génère un plasma en créant une décharge entre l'anode en cuivre et l'échantillon qui se comporte comme une cathode. Sous un flux d'ions argon, les atomes sont arrachés à la surface puis projetés, excités, dans le plasma, sous une pression de 800 Pa. La pulvérisation cathodique est un phénomène non sélectif. Lorsque les espèces excitées reviennent à leur état stable, un rayonnement est émis. Ce dernier est spécifique à chaque élément. L'intensité des raies est liée à la quantité d'éléments présents dans le plasma. L'analyse des raies se fait par comparaison avec les standards et permet de détecter les éléments majoritaires mais aussi les éléments minoritaires, jusqu'à quelques ppm (Chartier, et al., 2007).

Un nettoyage de la surface des échantillons (Plasma Cleaning) est réalisé systématiquement avant chaque acquisition. Celui-ci consiste à appliquer une pression de 120 Pa et une puissance de 2 W. Le plasma créé permet une désorption des molécules d'eau éventuellement adsorbées, des traces organiques, notamment le carbone tout en préservant la structure du matériau à analyser. La cadence d'acquisition imposée est plus élevée pour l'analyse des premiers nanomètres afin d'avoir une meilleure résolution en profondeur. Elle est ensuite diminuée pour les 15 μm suivants. Enfin, le logiciel permet de relier l'ablation des couches à leur composition chimique après étalonnage de la méthode d'analyse (Alberts, et al., 2010) (Escobar Galindo, et al., 2009).

Six acquisitions minimum ont été réalisées pour chaque échantillon. L'analyse des six profils permet de vérifier la répétabilité de l'analyse mais aussi l'uniformité du traitement superficiel. De ces profils, l'épaisseur de la couche d'oxyde est choisie à la position à laquelle le tiers de la teneur maximale en oxygène est atteint. La surface étant rugueuse, la couche d'oxyde étant spatialement hétérogène et non uniforme en surface, le métal n'est peut-être pas rencontré exactement lorsque le rapport $\frac{Cr}{O} = \frac{2}{3}$, c'est-à-dire lorsque la stœchiométrie correspond au Cr_2O_3 . L'épaisseur de la couche d'oxyde est mesurée sur chacun des profils et la moyenne des six valeurs est notée pour un traitement donné.

Enfin, en divisant la teneur en chrome par la teneur en nickel à chaque érosion, un profil Cr/Ni peut être tracé. Ce profil atteint un maximum en extrême surface et cette valeur est nommée Cr/Ni_{max} . Cette valeur est déduite de chacun des profils expérimentaux et la moyenne des six valeurs est notée pour un traitement donné.

Une partie des résultats est comparée avec les résultats de la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) afin de vérifier l'uniformité de la composition chimique superficielle à différentes résolutions.

2.4.6 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

Le spectromètre ThermoScientific Escalab 250xi est disponible au LECA (Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse) au CEA de Saclay. Il dispose d'une source monochromatique de rayons X Al-K α (300 W) et est associé à un analyseur d'énergie hémisphérique. La pression dans la chambre d'analyse est d'environ 5.10^{-10} mbar. La zone d'analyse choisie est une surface d'un diamètre de 900 μm pour une profondeur d'analyse inférieure à 10 nm.

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) permet de connaître la spéciation des éléments en extrême-surface (état d'oxydation, nature des liaisons, environnement chimique...) et d'estimer la composition élémentaire de la couche d'oxyde. Dans le cas de couches d'oxydes d'épaisseur inférieure à la profondeur d'analyse (< 10 nm), il est alors possible de discriminer les contributions métalliques et oxyde des éléments et leur quantité en extrême-surface.

2.4.7 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'observer et d'étudier à une fine échelle la microstructure des matériaux et d'identifier les différentes phases en présence ainsi que l'état de déformation. Le principe de mesure repose sur l'interaction inélastique des électrons incidents avec le nuage électronique des atomes de l'échantillon considéré. Le faisceau émis est envoyé avec une tension pouvant varier entre 50 eV et 2000 eV, suivant les sources. Les pertes d'énergie liées à l'ionisation permettent d'obtenir des informations de composition de la zone d'interaction (Karlik, et al.).

Les lames minces sont préparées par nano-usinage à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB). Les contrastes obtenus permettent d'observer la microstructure en coupe avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Les pointés EDS permettent d'analyser la composition chimique de nano précipités mais aussi de distinguer la couche d'oxyde, trop fine pour être analysée au MEB en coupe transverse. Aussi des clichés de diffractions électronique haute

résolution permettent d'observer la cristallographie avec une résolution nanométrique (Karlik, et al.).

Dans cette étude, les lames minces sont préparées par SERMA Technologies à Grenoble¹⁰. Le FIB utilisé est le Dual Beam STRATA DB400 de FEI équipé d'une omniprobe. Le dépôt utilisé pour préserver la lame pendant l'usinage avec le faisceau d'ions Ga^+ est un dépôt carbone/tungstène. Les dimensions de la lame à la fin de l'amincissement est : $15\text{ }\mu\text{m}$ à $20\text{ }\mu\text{m}$ $\times$ $5\text{ }\mu\text{m}$ à $10\text{ }\mu\text{m}$ $\times$ 100 nm à 120 nm . La lame est ensuite prélevée puis soudée sur une demi-rondelle en cuivre d'environ 3 mm de diamètre pour être observée au MET.

Le microscope utilisé est situé au Centre des Matériaux des Mines à Evry. C'est un microscope analytique de type FEI Tecnai F20 – ST opérant à 200 kV avec canon à émission de champ (FEG). Le microscope permet une résolution ponctuelle de 0.24 nm et des capacités d'inclinaison de l'échantillon de l'ordre de 45° en α et 30° en β . Le microscope est équipé des accessoires suivants :

- Un détecteur EDX Si(Li) de type EDAX avec fenêtre ultrafine permettant la détection des éléments légers jusqu'au Béryllium. La taille de sonde minimale est de 0.3 nm . La taille de sonde utilisée dans les analyses EDX effectuées est d'environ 1 nm à 2 nm .
- Un système de balayage pour travailler en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) couplé aux détecteurs BF (Bright-Field), DF (Dark-Field) et HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) pour l'imagerie de contraste chimique (Z-contrast). Attention, il faut aussi tenir compte de l'effet de l'épaisseur de la lame.
- Un spectromètre magnétique pour la spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS) connecté à un filtre GIF (Gatan Imaging Filter) pour l'imagerie

¹⁰ SERMA Technologie – 14 rue Galilée CS 10055, 33600 Pessac

filtrée en énergie (EFTEM) permettant l'acquisition de cartographies chimiques avec une haute résolution spatiale.

- Une caméra CCD grand-angle sur port 35 mm (11 millions de pixels) pour les images à moyen et faible grossissement et une caméra slow scan CCD (1 k × 1 k) pour les images à haute résolution.

2.4.8 Spectrométrie à torche à plasma (ICP OES)

Le spectromètre de marque Jobin et Yvon est disponible au LISL, au CEA Saclay. La spectrométrie à torche à plasma (ICP OES) analyse la composition chimique d'un composé par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Le gaz plasmagène est de l'argon. Les limites de détection en phase liquide atteignent quelques $\mu\text{g/L}$. Ceci permet donc d'analyser aussi bien la composition chimique des échantillons massifs mais aussi les aérosols vaporisés pendant l'interaction laser-alliage 690 et récupérés sur des filtres en nitrate de cellulose.

Les filtres sont dissous dans de l'acide nitrique pour l'analyse en phase liquide. Le blanc est fait avec l'acide nitrique dilué à 0.5 M, puis avec le filtre en nitrate de cellulose dissous afin de ne détecter que les particules métalliques contenues dans les aérosols par soustraction. Les mesures obtenues, après étalonnage de l'appareil, montrent une excellente reproductibilité des mesures quantitatives et qualitatives des éléments présents dans la solution. En revanche, cette technique ne permet de quantifier ni le carbone ni l'oxygène.

2.5 Mesures de nickel relâché au contact du milieu primaire

La Plateforme d'ETudE du Relâchement (PETER) du Centre Technique AREVA NP (Figure 2.17) est un moyen d'essai permettant d'exposer des échantillons à un milieu primaire simulé, quasi exempt de cations métalliques.

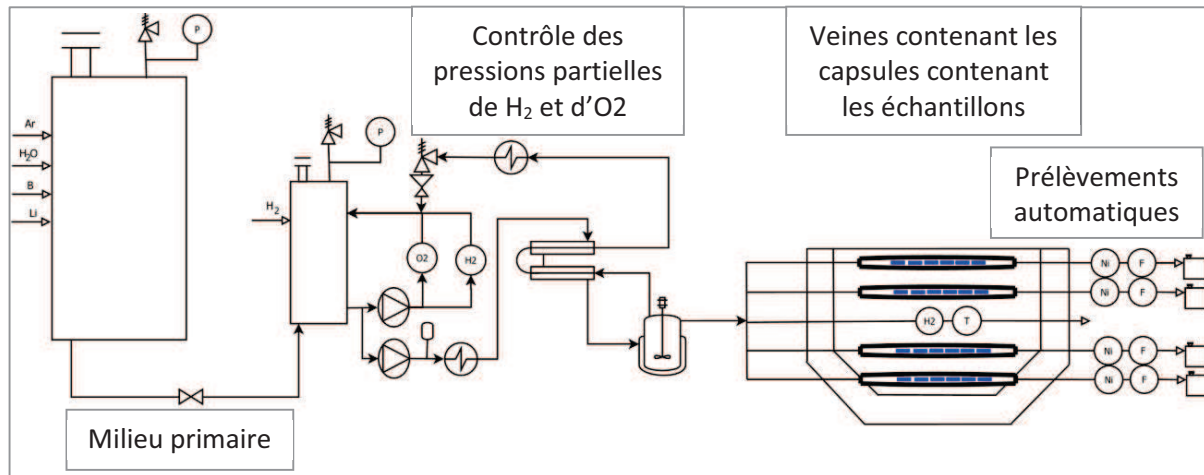


Figure 2.17 : Schéma de la Plateforme d'Étude du Relâchement – PETER.

Ce milieu primaire simulé traverse les veines d'essai avec un débit de l'ordre de 1 mL/min/veine . Ce débit est ajusté afin d'assurer que la teneur en nickel soit – dans la mesure du possible – inférieure à 90 ng/L en sortie de veine d'essai, sous la saturation du milieu en nickel dissous afin d'éviter sa précipitation lors de prélèvements à température ambiante. Des impuretés de fer sont présentes dans le milieu d'essai à des valeurs de l'ordre de $1 \text{ } \mu\text{g/L}$. De ce fait, les cations métalliques mesurés dans le milieu primaire simulé qui est entré en contact avec les échantillons testés proviennent du relâchement de produits de corrosion.

Une veine est réservée aux échantillons de référence, électropolis et une deuxième veine aux échantillons traités au laser. La veine est constituée de trois capsules en titane contenant deux coupons chacune. Ces coupons ont été rincés à l'eau desionisée avant d'être insérés dans les capsules. Les capsules sont maintenues en température dans un four.

Le milieu primaire qui circule dans ces capsules est prévu pour simuler les conditions standards de fonctionnement des centrales REP :

➤ Conditions chimiques :

Bore : $993 \pm 30 \text{ mg/kg}$

Lithium : $1.75 \pm 0,1 \text{ mg/kg}$

Ions chlorure : $< 0.02 \text{ mg/kg}$

Ions sulfate : $< 0.02 \text{ mg/kg}$

Hydrogène : $40 > H_2 > 25 \text{ CCTPN/kg}$ (Annexe 6)

Oxygène : $0 < O_2 < 10 \mu\text{g/kg}$ (Hors aléas Annexe 7)

➤ Conditions thermohydrauliques (Figure 2.18):

Température : $325 \pm 10^\circ\text{C}$ (l'erreur relative des mesures est représentée par les barres d'erreur en gris)

Pression : $155 \pm 3 \text{ bars}$ (l'erreur relative des mesures est représentée par la taille des points)

Ces conditions sont atteintes après une montée de la température pendant environ 24 h. Cette phase de transition (1) est suivie d'une phase nominale (2) qui dure 650 h, pendant laquelle les conditions restent stables. La troisième phase de descente en température (3) dure entre 8 h et 16 h.

La quantité de nickel relâchée est déterminée à partir des mesures de suivi de débit et concentration en nickel en sortie des veines d'essai. La concentration de nickel est déterminée par polarographie à goutte de mercure pendante. Des mesures ICP sont également menées sur la totalité des effluents prélevés après chacune des trois phases.

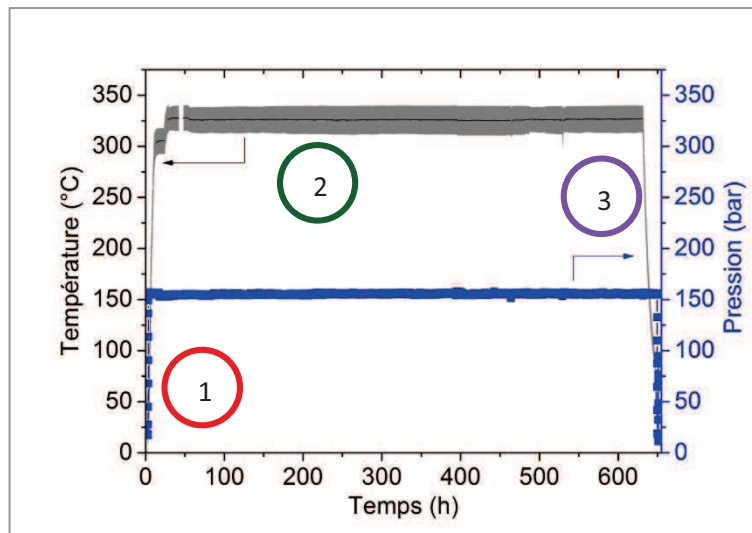


Figure 2.18 : Pression et température dans PETER pendant les trois phases de fonctionnement.

Ceci est un essai normalisé pour comparer les quantités de nickel relâché par les surfaces des échantillons introduits dans PETER. Il ne faut pas oublier que dans le cas réel, la température

du circuit primaire varie *de* 285 °C à 342 °C donc les pH et potentiels redox varient et la solubilité des hydroxydes en dépend fortement. De plus, l'alliage 690 n'est pas l'unique matériau en contact avec le milieu primaire. D'autres alliages base fer relâchent des produits de corrosion. C'est pourquoi les teneurs en fer dissous sont beaucoup plus grandes dans un circuit primaire réel que dans celui de PETER. Cela peut modifier la vitesse de diffusion des cations métalliques vers le milieu. La vitesse des écoulements n'est pas du même ordre de grandeur. La phase de montée en température correspond à la remise en marche du générateur de vapeur. L'essai ne dure que 700 heures puisque la stabilisation de la vitesse de relâchement a lieu après 200 heures pendant la phase nominale. Enfin la phase de descente en température n'est pas représentative de l'arrêt du générateur de vapeur.

Chapitre 3. Analyses des modifications superficielles apportées par les traitements de fusion superficielle par laser nano pulsé

L'objectif industriel est de former une couche d'oxyde de chrome continue permettant de limiter le relâchement du nickel. Couplé à cet objectif, l'objectif scientifique est de comprendre la formation de cette couche. Ce chapitre rend donc compte des modifications superficielles apportées par les traitements de fusion superficielle par laser nano pulsé.

La morphologie de la surface ainsi que sa microstructure sont ainsi observées. La composition chimique est aussi analysée pour mesurer le rapport Cr/Ni en surface d'échantillons en alliage 690 et l'épaisseur de la couche d'oxyde formée.

Les paramètres du traitement sont modifiés un à un en commençant par la puissance du faisceau laser puis le taux de recouvrement. Ensuite, le milieu ambiant est remplacé par de l'argon pour évaluer l'influence de l'atmosphère. Enfin, un traitement laser répondant le mieux aux critères préétablis (Tableau 1.2) est mis en contact avec le milieu primaire et la quantité de nickel relâché est mesurée.

3.1 Influence de la puissance du faisceau laser

Avant de recouvrir les impacts laser pour traiter une surface entière et l'analyser, des surfaces ont été balayées avec le laser à une vitesse de 5000 mm/s dans le but de distinguer les impacts. Les traitements se font à différentes puissances comprises entre 10 W et 16 W soient des fluences entre 4 J/cm^2 et 6.42 J/cm^2 (Tableau 2.6) dans le but d'observer les cratères formés par fusion superficielle par laser au microscope interférométrique et au microscope électronique à balayage comme décrit dans le chapitre 2.2.3.

3.1.1 Analyse morphologique et microstructurale de mono impacts

La Figure 3.1 présente deux micrographies interférométriques et le profil en coupe associé

d'impacts laser obtenus avec des puissances de 10 W et de 16 W. Les profils tracés ont permis de définir le diamètre des impacts en fonction de la puissance ainsi que les profondeurs des cratères lors du régime d'ablation, en définissant une ligne de base (en bleu). Le diamètre de chaque zone, la profondeur du cratère (en rouge) et la hauteur de la couronne (en vert) sont mesurés pour chaque puissance moyenne comprise entre 10 W et 16 W et reportés dans le Tableau 3.1.

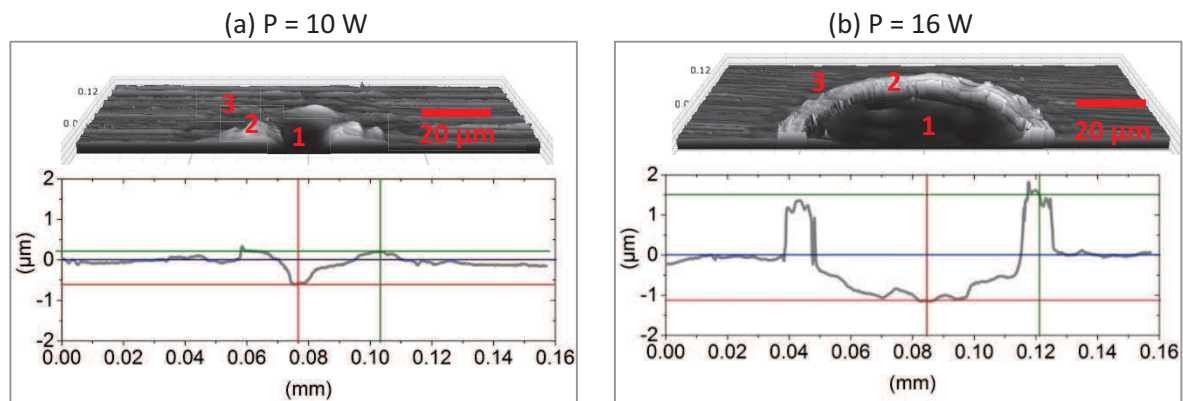


Figure 3.1 : Impacts laser en coupe transverse (interférométrie à lumière blanche) pour des puissances moyennes de (a) 10 W et (b) 16 W.

Deux régimes différents sont observés : un régime de fusion et un régime d'ablation. Le premier est caractérisé par un diamètre d'impact unique (pas de couronne), autour d'une zone fondue à peine visible au microscope interférométrique, lorsque la puissance moyenne est inférieure à 10 W. Le second, au-delà de 10 W présente un impact décomposé en plusieurs zones concentriques : une zone centrale (1), une couronne (2) et une zone fondue (3) :

- 1) La zone creuse provient de la vaporisation de la matière au niveau du maximum de la densité de puissance du laser et de l'éjection du liquide par la pression de recul exercée par la vapeur (Semak, et al., 1998). Sa profondeur varie entre 0.5 μm et 1.2 μm .
- 2) La couronne est située au-dessus de la surface et sa hauteur peut atteindre 1.5 μm pour une puissance de 16 W. Elle présente des bords très raides et une section en coupe de forme rectangulaire. Celle-ci est d'autant plus visible lorsque la puissance est supérieure à 11 W (Annexe 9).

- 3) La zone fondue périphérique, peu déformée est identifiée car elle ne contient plus de lignes de polissage.

Tableau 3.1 : Dimensions des mono impacts en fonction de la puissance.

$P \text{ (W)}$	$F \text{ (J/cm}^2\text{)}$	Diamètre cratère (μm)	Profondeur cratère (μm)	Diamètre couronne (μm)	Hauteur couronne (μm)	Diamètre zone fondue (μm)
10	4.0	20	0.52	60	0.33	91
11	4.4	30	0.55	65	0.55	94
12	4.8	41	0.97	65	0.59	99
13	5.2	50	1.03	72	1.1	101
14	5.6	56	0.94	74	1.2	106
15	6.0	63	1.15	81	1.3	106
16	6.4	69	0.87	86	1.4	108

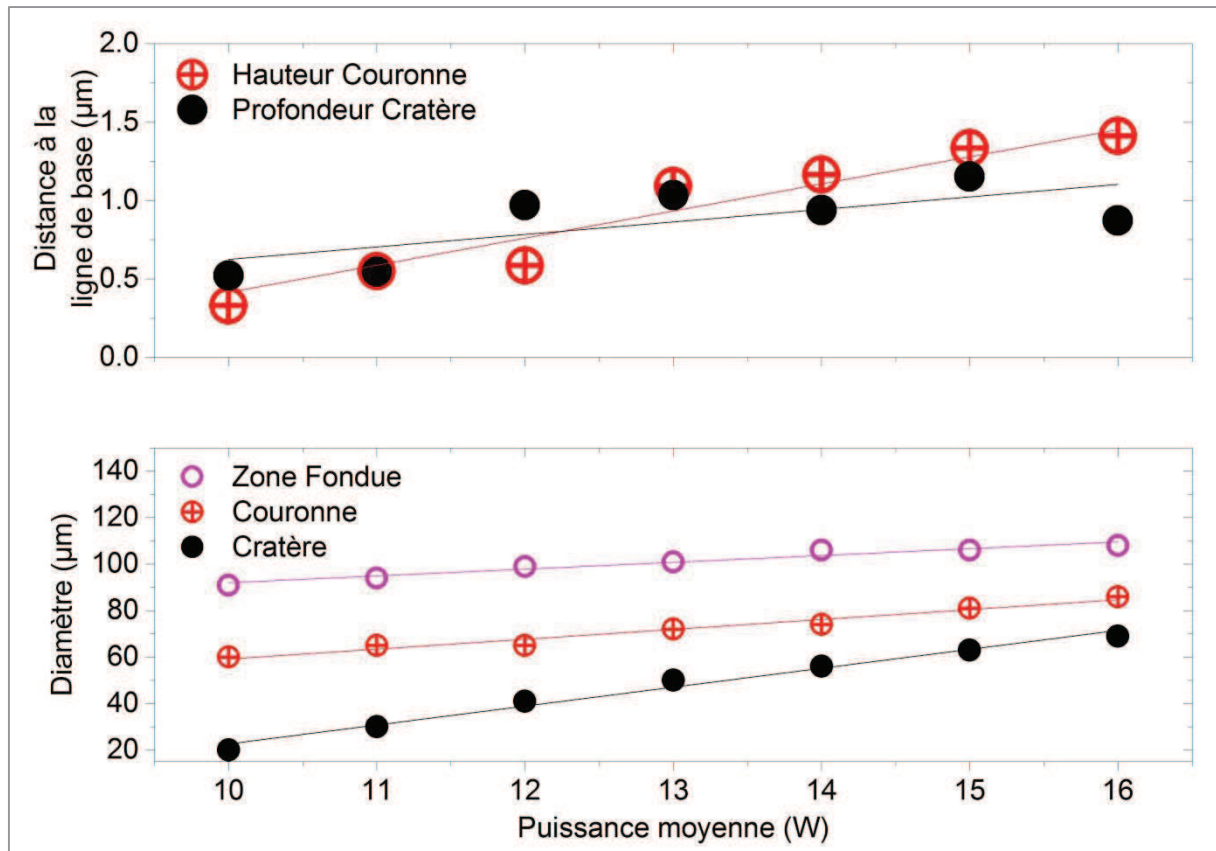


Figure 3.2 : Evolution des diamètres et profondeurs des zones en fonction de la puissance.

La profondeur du cratère est plus faible que la hauteur de la couronne pour les puissances de 14 W, 15 W et 16 W et inversement pour les puissances de 10 W, 12 W et 13 W. En ce qui concerne la puissance de 11 W, les deux valeurs sont très proches. Une dépendance quasi

linéaire de ces paramètres est observée en fonction de la puissance sur la Figure 3.2. L'erreur relative des mesures est représentée par la taille des points.

La représentation graphique de l'évolution des dimensions de l'impact montre un comportement linéaire en fonction de la puissance. Le diamètre de l'impact (en rose) maximal, mesuré égal à $108\text{ }\mu\text{m}$, est inférieur au diamètre du laser de $125\text{ }\mu\text{m}$ à $\frac{1}{e^2}$; diamètre déjà mesuré dans le chapitre 2.2.2 sur la Figure 2.10. L'observation microstructurale des échantillons (Figure 3.3) permet de voir une zone extérieure non visible au microscope interférométrique. Elle apparaît alors comme une zone éclairée par le laser, qui ne présente aucune modification topographique due à l'impact.

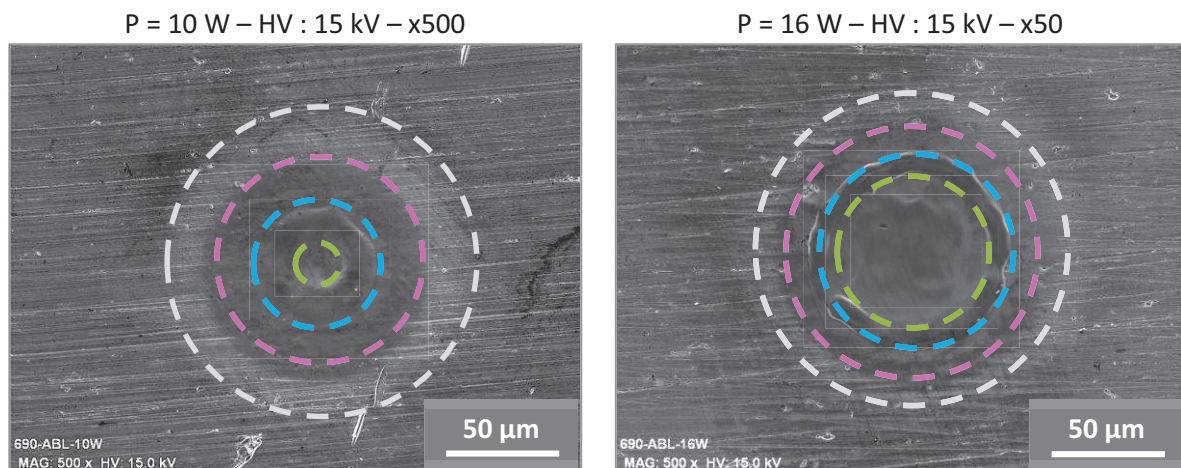


Figure 3.3 : Observations microstructurales de mono impacts et report des diamètres des zones en fonction de la puissance : le diamètre de la zone centrale en vert correspond au cratère, le diamètre de la couronne est en bleu, le diamètre de la zone périphérique est en rose et le diamètre de la zone éclairée est en gris.

Pour chaque puissance, chaque zone est définie par un diamètre mesuré avec le logiciel Vision 64. Ces diamètres sont ensuite reportés sur les représentations graphiques des profils gaussiens entre 10 W et 16 W (Figure 3.4).

Quelle que soit la puissance moyenne utilisée, La zone centrale (1) est formée lorsque la puissance apportée est supérieure à $24\text{ MW}/\text{cm}^2$. La couronne (2) se forme lorsque la puissance est comprise entre $20\text{ MW}/\text{cm}^2$ et $24\text{ MW}/\text{cm}^2$. En-dessous de $10\text{ MW}/\text{cm}^2$, une zone éclairée est observée mais montre peu de modification structurale en vue de dessus. Les évolutions des diamètres des différentes zones correspondent donc à un élargissement des

iso-densités de puissances crêtes correspondantes (Figure 3.4). Par exemple, la zone centrale vaporisée (cratère) apparaît toujours au-delà de 24 MW/cm^2 , et correspond bien à des diamètres de $20 \mu\text{m}$ pour une puissance $P = 10 \text{ W}$ ou $61 \mu\text{m}$ pour une puissance $P = 16 \text{ W}$

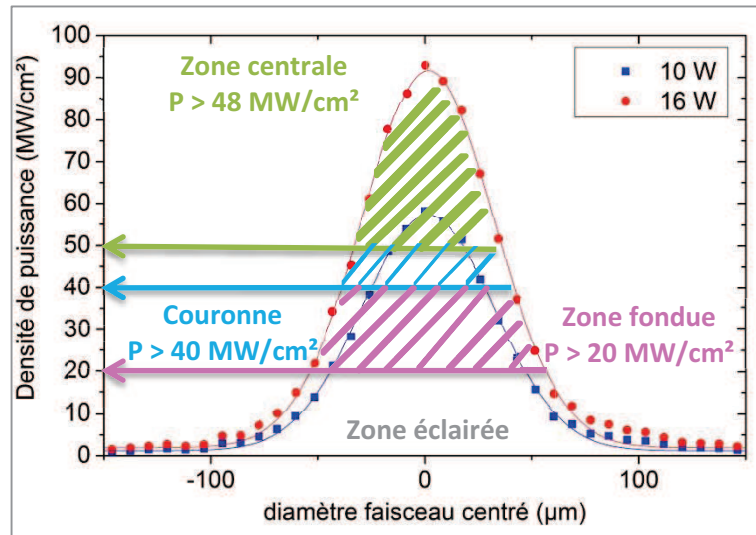


Figure 3.4 : Report des zones sur la distribution d'énergie du faisceau laser et calcul des seuils.

Des observations microstructurales à plus fort grandissement ont permis d'observer la topographie à l'intérieur de l'impact et la zone superficielle affectée. Une géométrie singulière, sous forme de réseaux de marches parallèles, au centre de l'impact, a ainsi été observée (Figure 3.5).

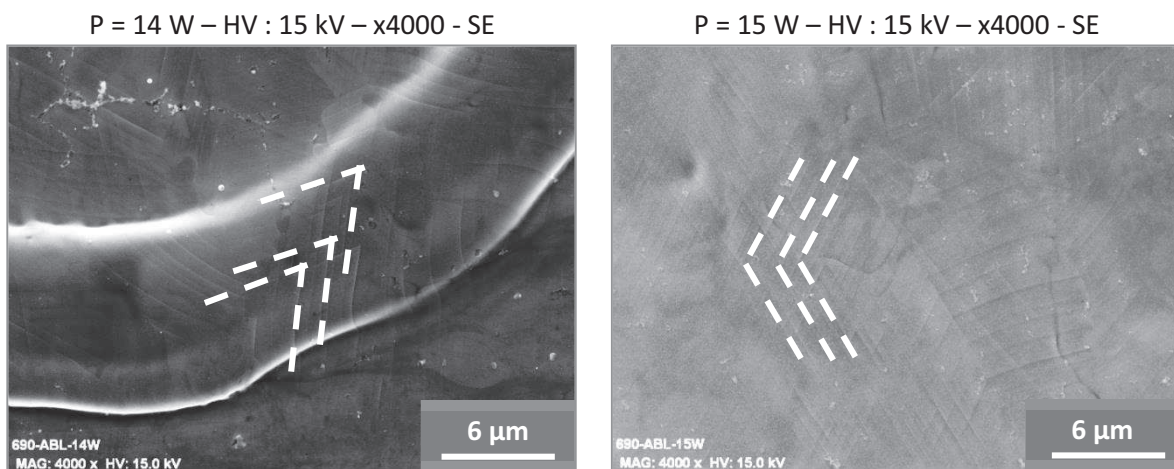


Figure 3.5 : Observations microstructurales des marches au centre et au bord de mono impacts.

Ces marches apparaissent principalement au centre de l'impact et sur la couronne, le croisement de deux marches formant soit un angle aigu, soit un angle obtus. Ces marches, dont il est difficile de préciser la localisation, pourraient provenir de la surface oxydée aussi bien que du cœur de l'alliage. Leur hauteur est de l'ordre du nanomètre. L'apparition de ces marches en extrême-surface pourrait s'expliquer par la présence de plans de glissement suite au traitement laser comme observés par Lim et al. sur l'alliage 600. De tels plans proviendraient du refroidissement rapide lors de la solidification induisant une contraction du volume dans la zone traitée par fusion superficielle par laser. Ils seraient de type (111), ce qui correspond aux plans de glissement des structures cubiques à faces centrées comme celle de l'alliage 690 (Lim, et al., 2000).

3.1.2 Analyse morphologique et microstructurale de surfaces traitées au laser avec 50 % de recouvrement

La vitesse de balayage choisie est de 1250 mm/s dans le but de recouvrir 50 % du diamètre des impacts à $\frac{1}{e^2}$ ($125 \mu\text{m}$). Ce taux de recouvrement est communément utilisé dans la littérature, (Vedat Akgün, et al., 1995) (Bao, et al., 2006) (Khalfaoui, 2005) (Voisey, 2006) pour homogénéiser les surfaces. Les traitements sont réalisés à différentes puissances comprises entre 7 W et 16 W , soient des fluences comprises entre 2.85 J/cm^2 et 6.52 J/cm^2 (Tableau 2.6). La rugosité augmente la surface de contact avec le milieu primaire et cela peut avoir un effet sur la quantité de nickel relâché. C'est pourquoi l'influence de la puissance sur la topographie et la rugosité moyenne de la surface traitée est étudiée.

Après recouvrement des impacts laser, la morphologie de la surface est observée à l'aide d'un interféromètre à lumière blanche et la géométrie 3D des surfaces est tracée (Annexe 10). Lorsque la puissance augmente, les surfaces traitées par laser sont de plus en plus rugueuses (Figure 3.6).

Lorsque la puissance est inférieure à 10 W , le relief est peu modifié. La rugosité moyenne de surfaces traitées laser avec une puissance de 8.8 W (régime de fusion) reste très faible ($\approx 250 \text{ nm}$).

Lorsque la puissance est supérieure à 14.2 W , la rugosité moyenne augmente jusqu'à 900 nm . Cela est dû aux écarts entre cratères et couronnes formés en régime d'ablation. La superposition de deux impacts peut aussi bien lisser la surface que créer des reliefs importants ; la profondeur du cratère et la hauteur de la couronne étant dépendants de la puissance (Figure 3.2).

Par exemple, lorsque la puissance est de 16 W et le taux de recouvrement est de 50% , le recouvrement des couronnes est visible (Figure 3.6 a). La hauteur des couronnes est alors de $1.4\text{ }\mu\text{m}$ et la profondeur du cratère est de $0.9\text{ }\mu\text{m}$ environ (Tableau 3.1).

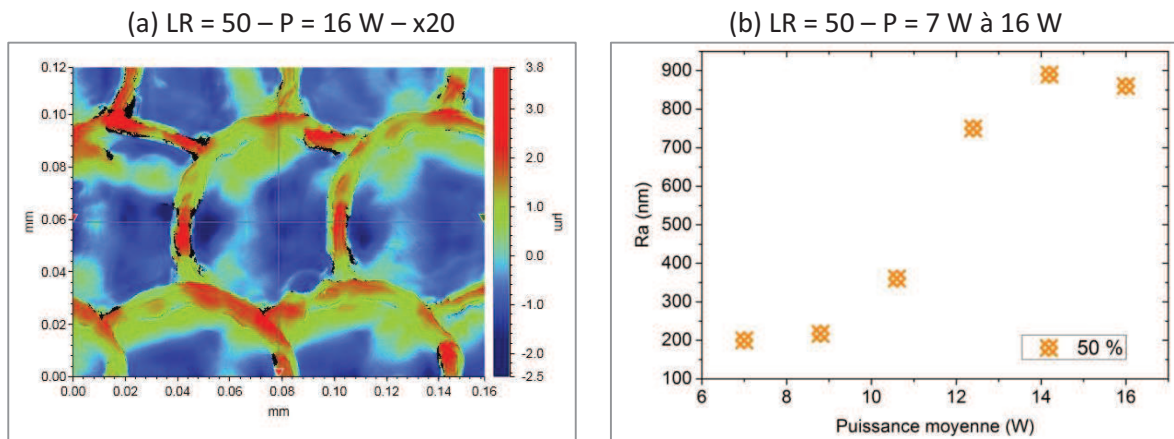


Figure 3.6 : (a) Mesures de rugosité de surfaces pour une puissance de 16 W à l'aide de l'interféromètre à lumière blanche. (b) Valeurs moyennes des R_a en fonction de la puissance moyenne.

Les échantillons sont ensuite observés au microscope électronique à balayage. Les précipités présents en surface sont mis en évidence par le contraste chimique (Figure 3.7) des électrons rétrodiffusés (BSE). Ces précipités sont visibles lorsque les puissances sont inférieures à 10.6 W . Leur taille micrométrique permet de les analyser avec le détecteur EDS. Ce sont des nitrures de titane (Tableau 3.2). Lorsque la puissance est supérieure à 12.4 W , les précipités sont moins présents en surface. Ils semblent avoir été refondus, remis en solution dans la matrice ou vaporisés sélectivement par le traitement laser.

Pour rappel, ces nitrures de titane sont présents dans la matrice pour assurer une taille de grains homogène dans l'alliage en favorisant leur germination. Les précipités de TiC et TiN fondent à une température de $T_f = 3067^\circ\text{C}$ et $T_f = 2950^\circ\text{C}$ respectivement (Greene, et

al., 1995). Ces précipités persistant en extrême-surface après le traitement laser nuisent à la continuité de la couche d'oxyde et constituent donc un défaut à éliminer.

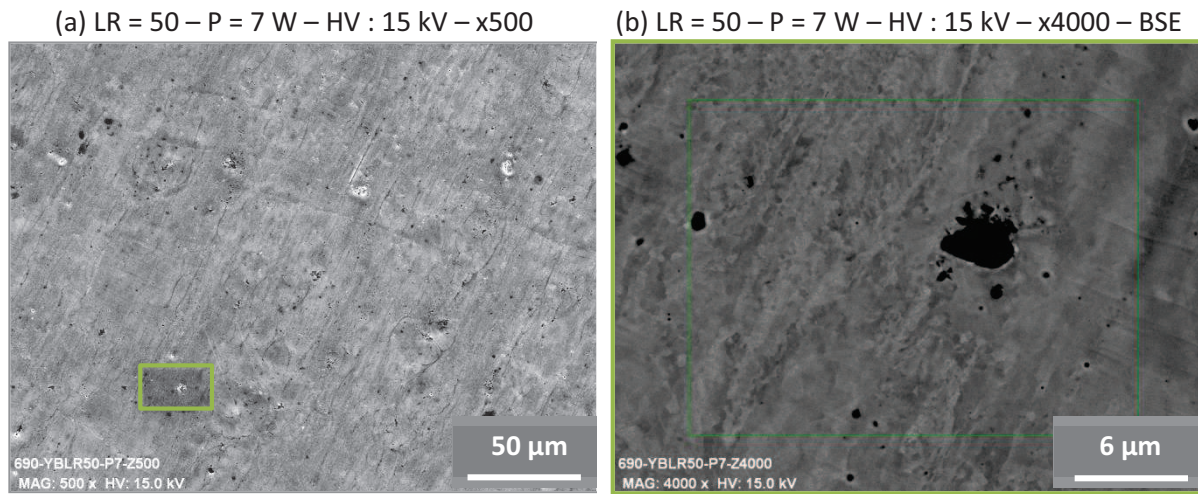


Figure 3.7 : Observations microstructurales des surfaces traitées avec $LR = 50\%$ et $P = 7\text{ W}$ (a) en vue d'ensemble et (b) en ciblant un précipité.

Tableau 3.2 : Analyse EDS d'un précipité Ti(C,N).

Éléments	Ti	N	Cr	Ni	C
% <i>massique</i>	47.46	46.79	1.74	1.17	2.84

Lorsque la puissance moyenne est supérieure à 12.4 W , le chevauchement des couronnes est visible (Figure 3.8 a). Sur le dessus de ces couronnes, les marches apparaissent nettement à plus fort grandissement (Figure 3.8 b).

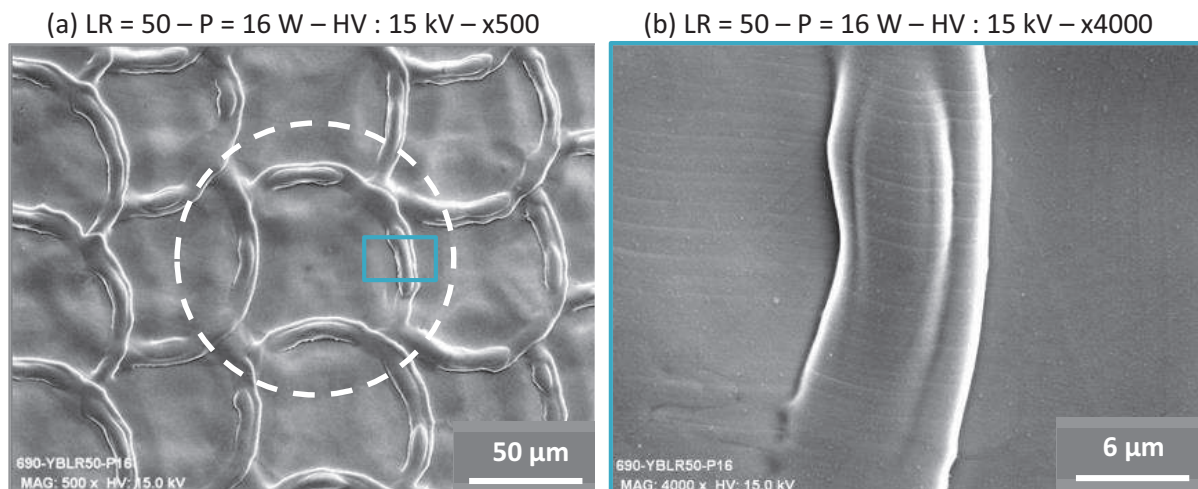


Figure 3.8 : Observations microstructurales des surfaces traitées avec $LR = 50\%$ et $P = 16\text{ W}$ (a) en vue d'ensemble et (b) en grandissant la couronne.

Comme dans le cas de mono impacts, ces marches sont donc observées sur les couronnes et au centre des impacts. Elles sont plus nombreuses à l'intérieur de cratères formés par les impacts aux puissances de 10.6 *W* et 12.4 *W* que pour les autres puissances.

3.1.3 Analyse chimique de surfaces traitées au laser avec 50 % de recouvrement

Les modifications chimiques apportées par le traitement laser avec 50 % de recouvrement et une puissance variant entre 7 *W* et 16 *W* ont été analysées. Les profils de composition chimique en fonction de la profondeur sont tracés en annexe (Annexe 13). L'observation de la composition chimique après traitement laser, montre que l'oxygène est présent en surface jusqu'à 60 % *massique*, que le chrome atteint 40 % *massique* et que la surface est appauvrie en nickel sur les premiers nanomètres. La teneur en éléments minoritaire paraît aussi plus élevée en surface que dans la matrice.

Cela est également observé pour une puissance de 8.8 *W* sur le profil de composition chimique de concentration en éléments majoritaires (Figure 3.9) :

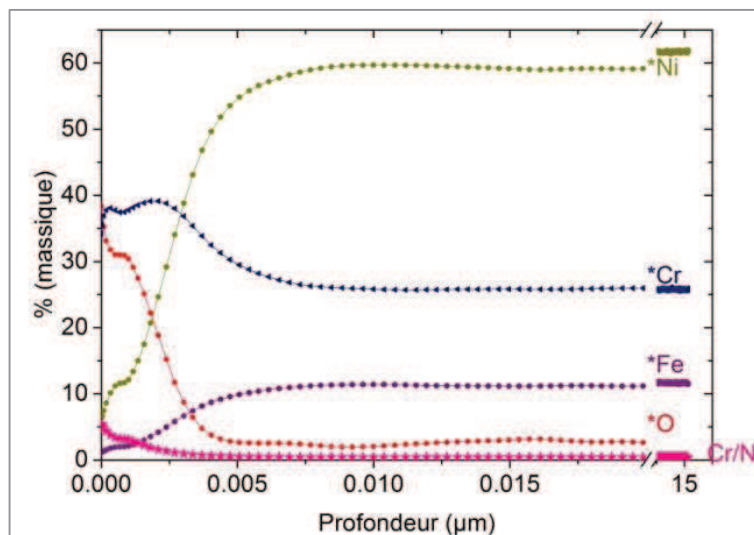


Figure 3.9 : Profils de concentration en éléments majoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec un taux de recouvrement de 50 % et une puissance de 8.8 *W*.

La concentration en nickel est faible (< 10 %) sur les premiers nanomètres puis croît jusqu'à atteindre la teneur de la matrice de l'alliage 690 (60 %). L'enrichissement en chrome est

perceptible sur les premiers nanomètres puisque sa concentration atteint 40 % en extrême-surface puis diminue jusqu'à 30 % *massique*, ce qui correspond à la teneur en chrome dans l'alliage 690. Enfin, le fer est peu présent en surface, voire inexistant. Par exemple lorsque la puissance du laser est de 8.8 W, sa concentration est inférieure à 2 % *massique* sur les premiers nanomètres puis augmente jusqu'à 10 % *massique*, ce qui correspond à la teneur en fer dans l'alliage 690.

L'épaisseur de la couche d'oxyde est déterminée en considérant la profondeur à laquelle le tiers de la concentration maximale en oxygène est atteinte. Lorsque la puissance moyenne est de 8.8 W, l'oxygène est présent à 39 % en extrême-surface : l'épaisseur de la couche d'oxyde est mesurée lorsque la teneur en oxygène atteint $\frac{39\%}{3} = 13\%$ soit 3 nm avec un taux de recouvrement de 50 % et une puissance de 8.8 W. Pour tous les traitements avec un taux de recouvrement de 50 %, les épaisseurs de couches d'oxyde sont comprises entre 3 nm et 20 nm. Il est difficile de conclure quant à l'oxydation de la surface en fonction de la puissance moyenne par impulsion. Les études menées par Lavis et al. en 2003 ont permis de relier la quantité d'oxygène absorbée par le substrat en titane en fonction de la densité de puissance du laser Nd:YAG pulsé (Lavis, et al., 2003). Dans notre cas, la quantité d'oxygène absorbée en fonction de la puissance n'a pas été déterminée mais l'épaisseur de la couche d'oxyde varie légèrement en fonction de la puissance. L'influence de la puissance sur le profil Cr/Ni est observée sur la Figure 3.10.

Ces profils atteignent un maximum en extrême-surface ($< 5\text{ nm}$), noté $Cr/Ni_{\max}$, puis diminuent après quelques nanomètres. Pour les puissances de 7 W et 8.8 W, les rapports $Cr/Ni_{\max}$ sont jusqu'à 20 fois plus importants qu'à cœur ($Cr/Ni_{A690} = 0.5$) et l'épaisseur enrichie en chrome est plus grande que l'épaisseur de la couche d'oxyde. Pour les puissances comprises entre 10.6 W et 16 W, l'enrichissement en chrome est plus faible et l'épaisseur enrichie en chrome est plus faible que l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure 3.11).

Les rapports $Cr/Ni_{\max}$ sont moyennés par condition de traitement pour cinq cratères d'analyse de profils de composition chimique sur la même surface traitée. Il en est de même avec l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les résultats sont reportés sur la Figure 3.11. L'écart-type des moyennes est représenté par la taille des points.

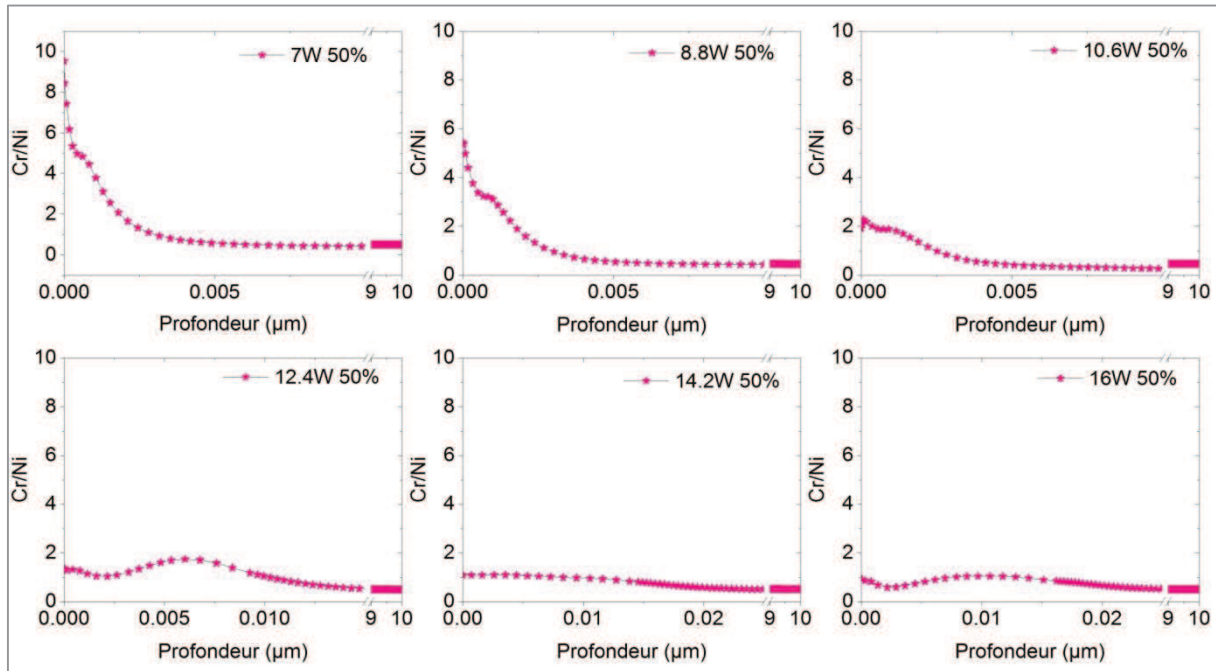


Figure 3.10 : Profils Cr/Ni des échantillons traités au laser avec un taux de recouvrement de 50 %.

Les résultats confirment que le rapport Cr/Ni_{max} diminue quand la puissance augmente.

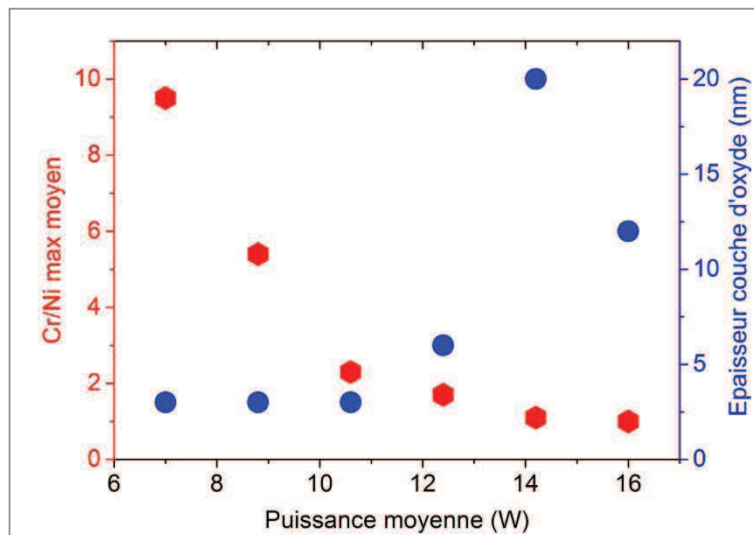


Figure 3.11 : Rapport Cr/Ni et épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la puissance pour un taux de recouvrement de 50 %.

Par conséquent, le traitement laser ne permet pas d'augmenter la teneur en chrome par rapport au nickel à des puissances supérieures à 12.4 W et un taux de recouvrement de 50 %. Il semblerait que les puissances supérieures à 12.4 W permettent d'homogénéiser la

composition chimique en surface puisqu'elles permettent aussi de mettre en solution les précipités de titane. Il est aussi possible qu'une vaporisation sélective joue un rôle dans le profil de composition chimique en surface : cette question est soulevée dans le chapitre 4.1.

Le chrome n'est pas le seul élément d'alliage à montrer une teneur en surface plus importante que dans la matrice. Par exemple, pour une puissance de 8.8 W, les profils de concentration en éléments minoritaires (Figure 3.12) montrent aussi une augmentation de leur teneur sur les premiers nanomètres.

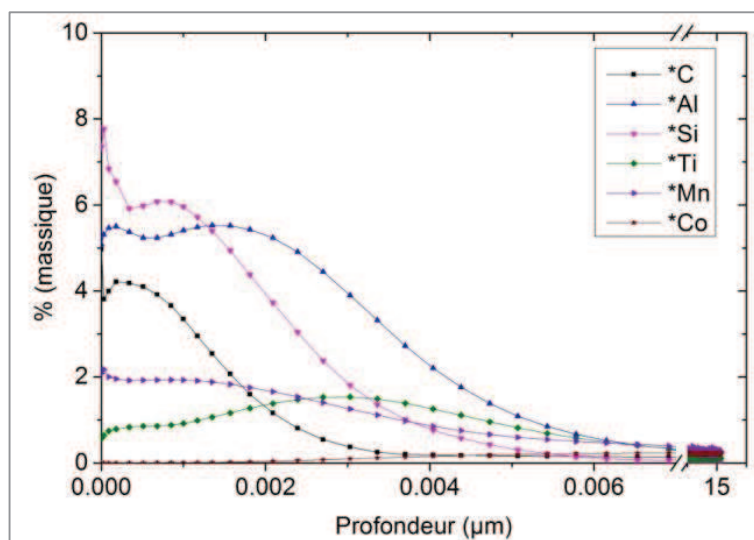


Figure 3.12 : Profils de concentration en éléments minoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec $LR = 50 \%$ et $P = 8.8 W$.

Les éléments minoritaires comme l'aluminium, le carbone, le cobalt, le manganèse, le silicium et le titane sont présents dans la matrice à une concentration inférieure à 1 % *massique*. Leur concentration en extrême-surface après traitement laser atteint 8 % *massique*. Pour tous les traitements laser à 50 % de recouvrement et une puissance variant entre 7W et 16 W, ces éléments ont donc migré vers la surface.

3.1.4 Bilan : choix d'une puissance permettant d'augmenter le rapport Cr/Ni

Un bilan peut être établi dans le but de cerner l'influence possible des différentes contributions induites par le traitement laser vis-à-vis du relâchement du nickel.

Lors du recouvrement des impacts à 50 %, la rugosité moyenne de la surface augmente avec la puissance moyenne, le rapport Cr/Ni diminue et l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente légèrement. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 3.3 en fonction de la puissance moyenne et de la rugosité moyenne.

Tableau 3.3 : Modifications topographiques et chimiques induites par traitement laser en fonction de la puissance pour $LR = 50\%$.

P (W)	Ra (nm)	$Cr/Ni_{\max}$	Épaisseur de la couche d'oxyde (nm)
7	200	9.5	3
8.8	217	5.4	3
10.6	360	2.3	3
12.4	750	1.7	6
14.2	890	1.1	20
16	860	1	12

Après superposition des impacts laser, les observations microstructurales avec contraste de composition permettent de distinguer les précipités. Cela permet de mettre en évidence les paramètres laser qui conduisent à un traitement fragilisant la surface chimiquement. De plus, la présence de plans de glissement témoigne d'une sollicitation mécanique de la zone fondue par l'impulsion laser.

La rugosité moyenne induite à forte puissance ($> 12.4\text{ W}$) et l'émergence des plans de glissement sont néfastes pour la tenue de la surface en milieu primaire ainsi que la présence de précipités car ces défauts nuisent à la continuité de la couche d'oxyde.

L'épaisseur de la couche d'oxyde ne peut être prise en compte car les changements d'épaisseur en fonction de la puissance ne sont pas assez prononcés pour être discriminants quant à la tenue de la couche en milieu primaire.

En revanche, l'enrichissement relatif en chrome décroît très nettement lorsque la puissance augmente. Ainsi, les deux puissances de 7 W et de 8.8 W permettent de maximiser le rapport $Cr/Ni_{\max}$.

Par contre, les surfaces traitées avec un taux de recouvrement de 50 % et une puissance de 7 W contiennent plus de précipités que les surfaces traitées avec une puissance de 8.8 W . La

puissance choisie pour faire varier le taux de recouvrement est donc égale à 8.8 W . Cette condition optimale a été choisie pour faire varier le taux de recouvrement.

3.2 Influence du taux de recouvrement

Le traitement laser est effectué sous air. La puissance (P) du laser a été fixée à 8.8 W . Le taux de recouvrement (LR), lié à la vitesse de balayage, varie entre 50% (1250 mm/s) et 90% (250 mm/s), dans le but de discerner l'influence du taux de recouvrement sur la rugosité, la quantité de chrome en surface et l'épaisseur de la zone affectée chimiquement.

3.2.1 Analyse morphologique et microstructurale de surfaces traitées avec une puissance de 8.8 W

En fonction du taux de recouvrement des impacts, la topographie est affectée différemment. La géométrie 3D des surfaces est tracée à l'aide du microscope interférométrique (Annexe 14). La rugosité de la surface est dépendante de la superposition des cratères (Figure 3.13). L'erreur relative des mesures est représentée par la taille des points.

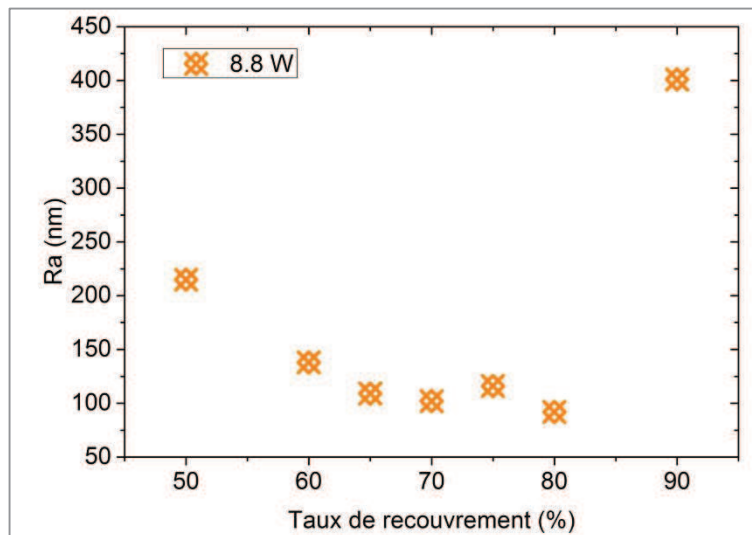


Figure 3.13 : Rugosité de la surface en fonction du taux de recouvrement.

La rugosité moyenne de surfaces traitées laser à différents taux de recouvrement montre que le choix d'une puissance moyenne réduite (8.8 W) permet de conserver une rugosité moyenne ($Ra < 250\text{ nm}$) après traitement laser. Cette valeur est proche de la rugosité

moyenne de l'intérieur d'un tube industriel : $Ra = 224 \text{ nm}$ (Tableau 2.3). La rugosité moyenne diminue lorsque le taux de recouvrement augmente entre 50 % et 80 %. Cela montre un lissage de la surface lors de la répétition d'impacts. D'autres paramètres liés au traitement (puissance, forme du faisceau, distance interlignes...) influencent la rugosité moyenne de la surface traitée (chapitre 1.3). Cette conclusion est aussi proposée par Yasa et al. pour le procédé d'érosion sélective par laser (Yasa, et al., 2010).

Cependant, lorsque le taux de recouvrement est de 90 %, la rugosité moyenne est plus importante ($> 400 \text{ nm}$) (Tableau 2.5) engendrée par la forte répétition des impacts localement, soit environ 1000 fois plus d'impacts par unité de surface que pour un traitement avec un taux de recouvrement de 50 % (Pacquentin, et al., 2014).

Les observations microstructurales (Annexe 15 et Annexe 16) des surfaces traitées avec une puissance de 8.8 W et des taux de recouvrement variant entre 50 % et 90 % montrent les différentes morphologies. Deux exemples de surfaces traitées sont présentés Figure 3.14.

Lorsque le taux de recouvrement est inférieur à 80 % (Figure 3.14 a), les cratères sont peu profonds, la surface présente peu de défauts (fissures, précipités) et les plans de glissement sont encore visibles (Figure 3.14 b).

Lorsque le taux de recouvrement est de 90 % (Figure 3.14 c), le passage du laser n'est plus visible sous forme de cratères juxtaposés mais sous forme de lignes de balayage espacées de $12 \mu\text{m}$. Cette distance correspond à la distance interlignes, définie par le taux de recouvrement $LR = 90 \%$. A plus fort grossissement, des précipités blancs apparaissent (Figure 3.14 d) sous forme sphériques. Ces billes nanométriques sont réparties tout le long des lignes de balayage. Ces billes pourraient provenir de redéposition, de précipitation ou de croissance d'oxydes. Elles apparaissent en blanc donc sont composées d'éléments plus lourds ou métalliques. La couche formée avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 % est moins homogène que les autres couches formées par traitement laser. L'observation en coupe au MEB et au MET permettent de discerner la position et la composition chimique des nano-précipités observés en vue de dessus en mode composition chimique (chapitre 3.2.3).

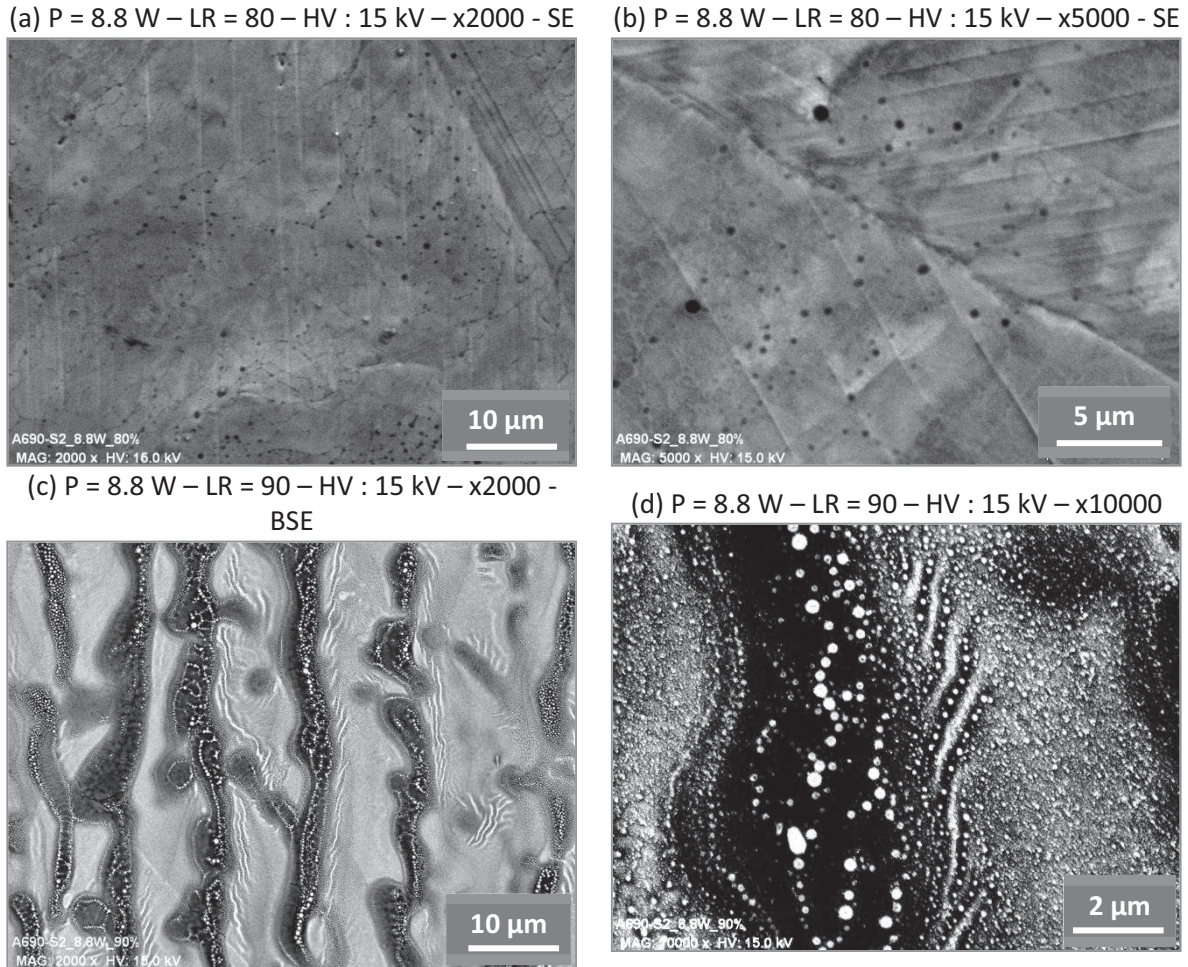


Figure 3.14 : Observations microstructurales des surfaces traitées avec $P = 8.8 \text{ W}$ et (a, b) $LR = 80 \%$ et (c, d) $LR = 90 \%$.

3.2.2 Analyse chimique des surfaces traitées au laser avec une puissance de 8.8 W

Sur tous les profils de composition chimique (Annexe 20) correspondant aux traitements à 8.8 W et un taux de recouvrement inférieur à 80 %, la quantité de nickel est très faible ($< 10 \%$) sur les premiers nanomètres. L'oxygène est présent en surface jusqu'à 60 % *massique*, le chrome atteint 40 % *massique* et la teneur en éléments minoritaires paraît aussi plus élevée en surface que dans la matrice, comme montré dans le chapitre 3.1.3.

Lorsque la puissance moyenne est de 8.8 W et le taux de recouvrement est de 70 %, les profils de concentrations des éléments majoritaires dans l'alliage (chrome, fer et nickel) et de l'oxygène sont représentés sur la Figure 3.15.

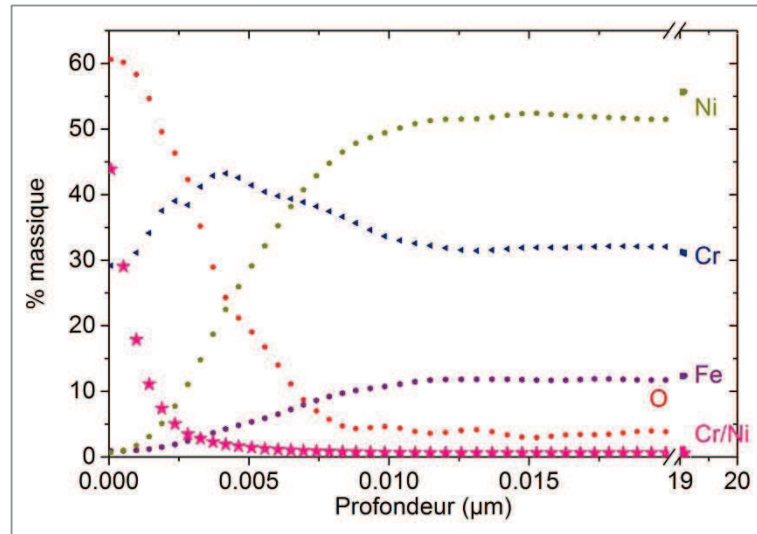


Figure 3.15 : Profils de concentration en éléments majoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec $P = 8.8 \text{ W}$ et $LR = 70 \%$.

Le rapport Cr/Ni est tracé pour toutes les surfaces traitées en fonction de la profondeur (Figure 3.16). Les courbes montrent une augmentation du rapport Cr/Ni en extrême-surface puis une diminution après quelques nanomètres vers la valeur à cœur ($Cr/Ni = 0.5$). Pour le taux de recouvrement de 70 %, l'enrichissement en chrome est le plus important ($Cr/Ni = 35$ en moyenne).

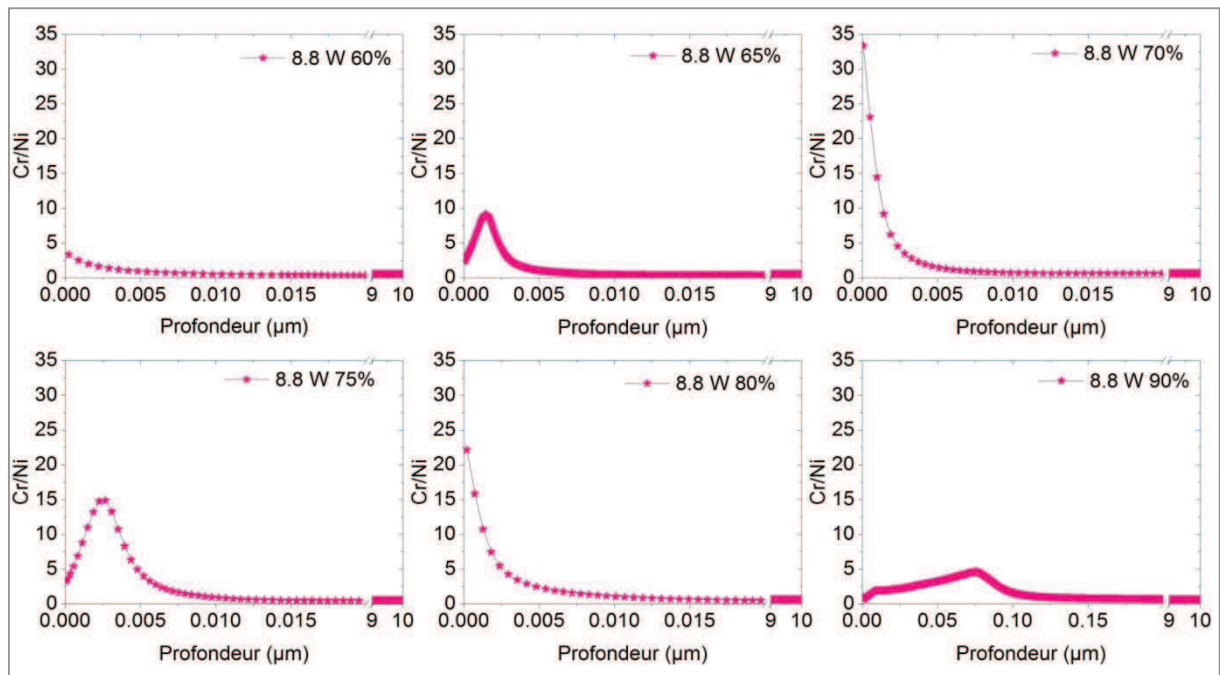


Figure 3.16 : Profils Cr/Ni des échantillons traités au laser avec une $P = 8.8 \text{ W}$.

Les rapports Cr/Ni_{max} moyennés (quatre à six profils Cr/Ni) et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont représentés sur la Figure 3.17. L'erreur relative des mesures est représentée par la taille des points.

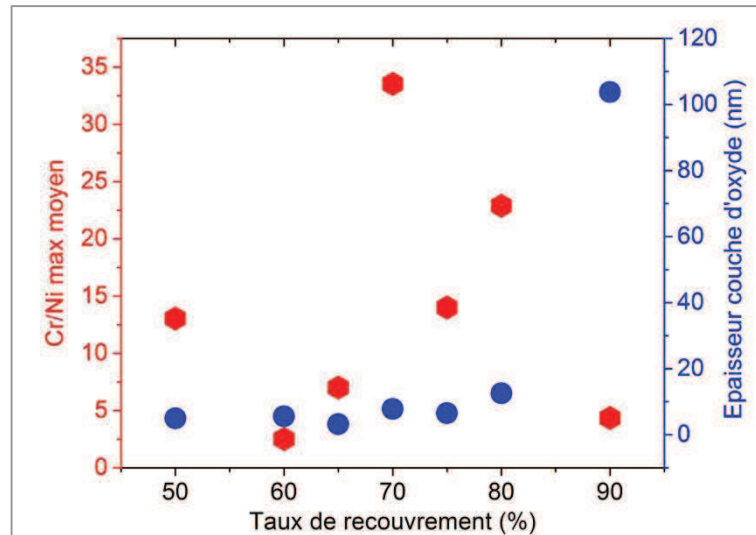


Figure 3.17 : Rapport Cr/Ni_{max} et épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du taux de recouvrement pour une puissance de 8.8 W.

Il n'y a pas d'évolution monotone du rapport Cr/Ni_{max} avec le taux de recouvrement. La succession de cycles thermiques imposée permet d'enrichir la surface en chrome mais aussi de vaporiser les éléments qui atteignent leur température de vaporisation en surface. Si un impact est enrichi en chrome et que l'impact suivant vient ablater les premiers nanomètres enrichis, le fort taux de répétition pourrait diminuer le rapport Cr/Ni . La cause pourrait être dû à un fractionnement lors de l'ablation laser. Ce point est discuté dans le chapitre 4.1.

L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec le taux de recouvrement : lorsque le taux de recouvrement est inférieur à 80 %, elle est inférieure à 20 nm. Alors que lorsque le taux de recouvrement $LR = 90$ %, elle devient supérieure à 100 nm, ce qui permet de l'étudier en coupe au MEB et au MET.

3.2.3 Etude en coupe de la couche d'oxyde formée avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %

3.2.3.1 Analyse expérimentale en coupe

La couche d'oxyde a été observée en coupe transverse. Afin de protéger la surface traitée lors de la préparation métallographique, quelques dizaines de nanomètres d'or sont déposés. Les observations (Figure 3.18) montre des billes (Figure 3.14 c-d) de différentes tailles (1 nm à 200 nm), scellées dans une matrice. En-dessous, une couche continue apparaît plus foncée et serait donc composée d'éléments plus légers que ceux des billes contenus dans la couche supérieure. En-dessous de cette couche d'oxyde, dans la matrice métallique, des précipités nanométriques sphériques apparaissent.

La résolution des détecteurs dans le MEB ne permet pas d'analyser la composition chimique des billes et des précipités. C'est pourquoi l'utilisation d'un microscope électronique en transmission est nécessaire pour mieux comprendre les modifications chimiques et microstructurales apportées par l'interaction avec le faisceau laser.

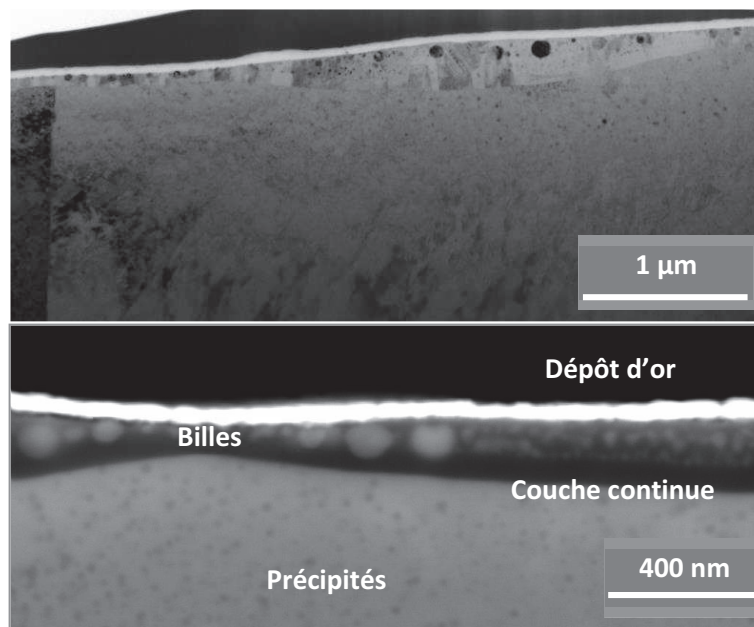


Figure 3.18 : Observations en coupe de l'extrême-surface traitée avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 % (BSE).

L'observation en coupe au MET a nécessité la préparation d'une lame mince au FIB prélevée à partir de la surface traitée (Figure 3.19). Cette lame mince mesure 15 μm de large.

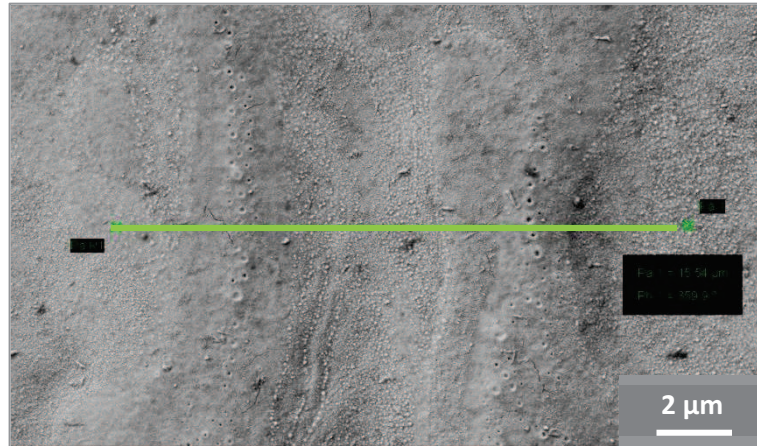


Figure 3.19 : Vue de dessus de l'endroit où est prélevée la lame mince pour l'analyse au MET.

L'observation en coupe de la zone affectée par le traitement laser avec un taux de recouvrement de 90 % (Figure 3.20) montre plusieurs zones de composition chimique différentes : une couche d'oxyde au contraste plus foncé (1) dans laquelle des billes (2) apparaissent en contraste gris clair. Sous cette couche d'oxyde, la matrice métallique (3) dans laquelle des précipités gris foncé (4) apparaissent.

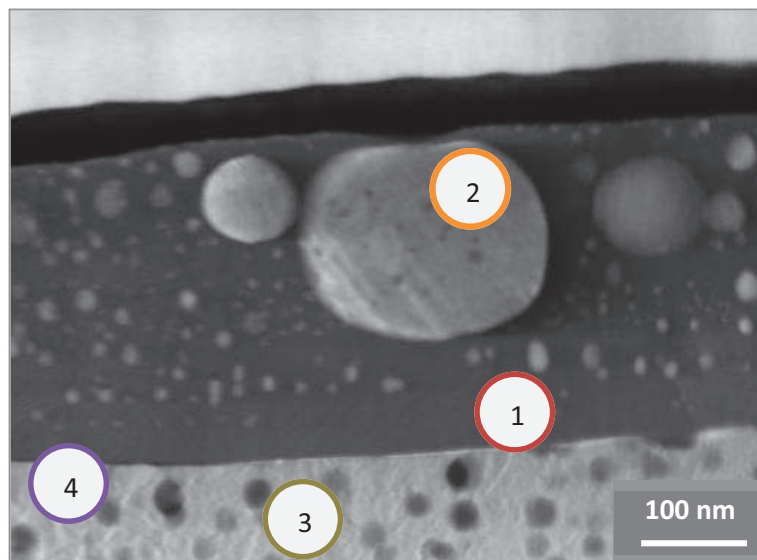


Figure 3.20 : Observation de la lame mince en mode STEM-HAADF de la couche d'oxyde formée par traitement laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.

Un profil de composition chimique de la surface vers l'intérieur de la couche d'oxyde est réalisé dans la zone contenant les précipités en passant par les billes et la couche continue (Figure 3.21). La sonde utilisée permet d'analyser la composition chimique avec une résolution de 1 nm à 2 nm.

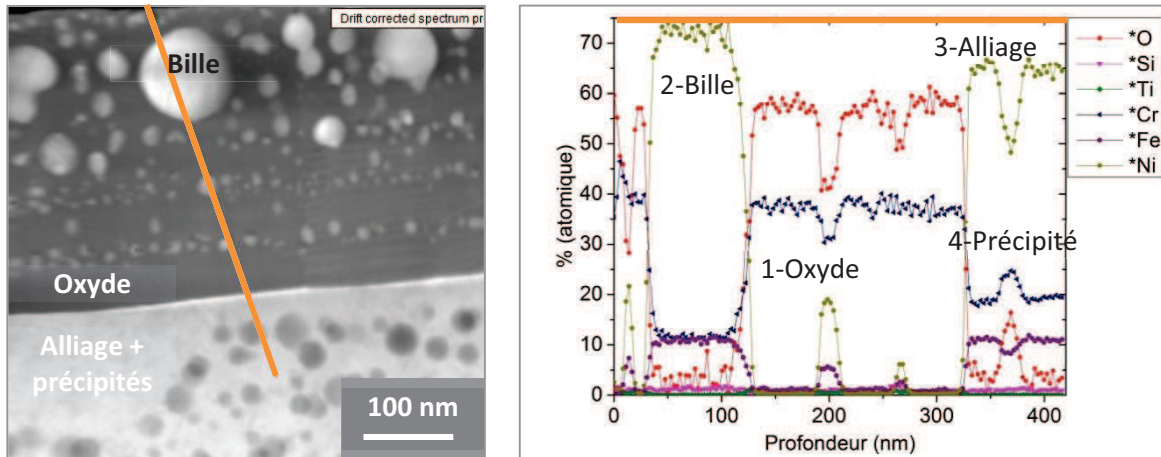


Figure 3.21 : Image STEM-HAADF et son profil EDS à travers l'extrême-surface traitée avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.

Ce profil montre une couche d'oxyde épaisse jusqu'à environ 300 nm au-dessus de la matrice métallique ayant la composition de l'alliage 690. Lors du passage de la sonde sur une des billes blanches, les teneurs en chrome et en oxygène diminuent et les teneurs en nickel et en fer augmentent. A l'inverse, lorsque la sonde traverse un précipité dans l'alliage sous la couche d'oxyde, les teneurs en chrome et en oxygène augmentent et les teneurs en nickel et en fer diminuent.

1- La couche d'oxyde

La couche d'oxyde apparaît en gris foncé et contient du chrome (40 % *atomique*) et de l'oxygène (60 % *atomique*) (Annexe 17). Cette stœchiométrie montre une formation de Cr_2O_3 . Dans cette couche, une multitude de précipités sphériques (des billes) sont observés. Le cliché de diffraction électronique (Figure 3.22 : zone 2) montre la présence de spinelles cubiques à faces centrées de type $NiCr_2O_4$ et de Cr_2O_3 de structure hexagonale dans la couche d'oxyde.

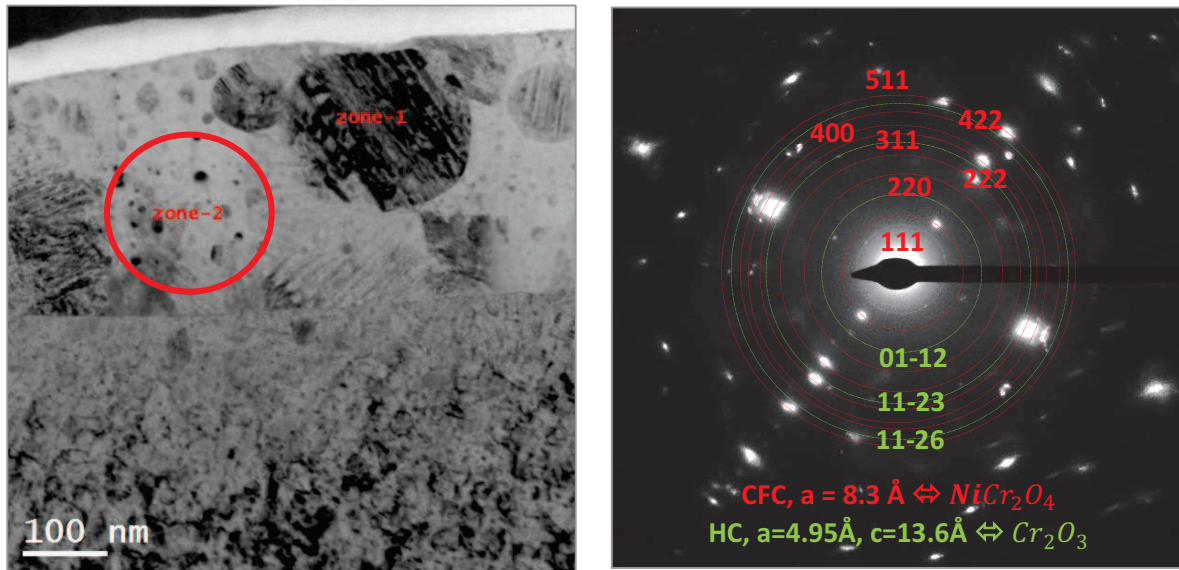


Figure 3.22 : Analyse de la zone 2 dans la couche d'oxyde par diffraction électronique.

2- Les billes

L'observation de la lame mince au MET en champ clair de la couche supérieure (Figure 3.23) montre les billes en gris foncé. Le contraste est dit de diffraction, lié à l'orientation de la lame mince. Ces billes sont de tailles diverses, les plus grosses ont un diamètre supérieur à 100 nm. A l'intérieur de ces billes, des bandes de glissement ou fautes d'empilement sont observées. Elles sont représentatives des contraintes thermiques subies pendant les changements brutaux de température lors du traitement laser.

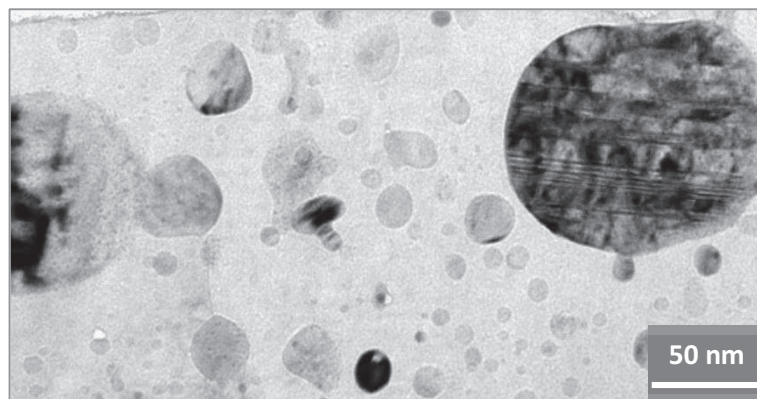


Figure 3.23 : Observation MET (champ clair) de la couche d'oxyde supérieure formée par traitement laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.

Les analyses EDS montrent que les billes sont principalement composées de nickel, d'environ 10 % *massique* de chrome et 10% *massique* de fer. A l'intérieur de ces billes, des taches noires sont visibles. Il est probable que cela soit des oxydes, ce qui expliquerait la légère présence d'oxygène détectée par EDS (Annexe 17).

Les billes dont le diamètre est inférieur à 100 nm contiennent relativement moins de nickel et plus de chrome que les billes dont le diamètre est supérieur à 100 nm. Certaines contiennent même plus de chrome que de nickel (Annexe 18). Il est tout de même difficile de les analyser sans avoir l'influence de la composition de la matrice.

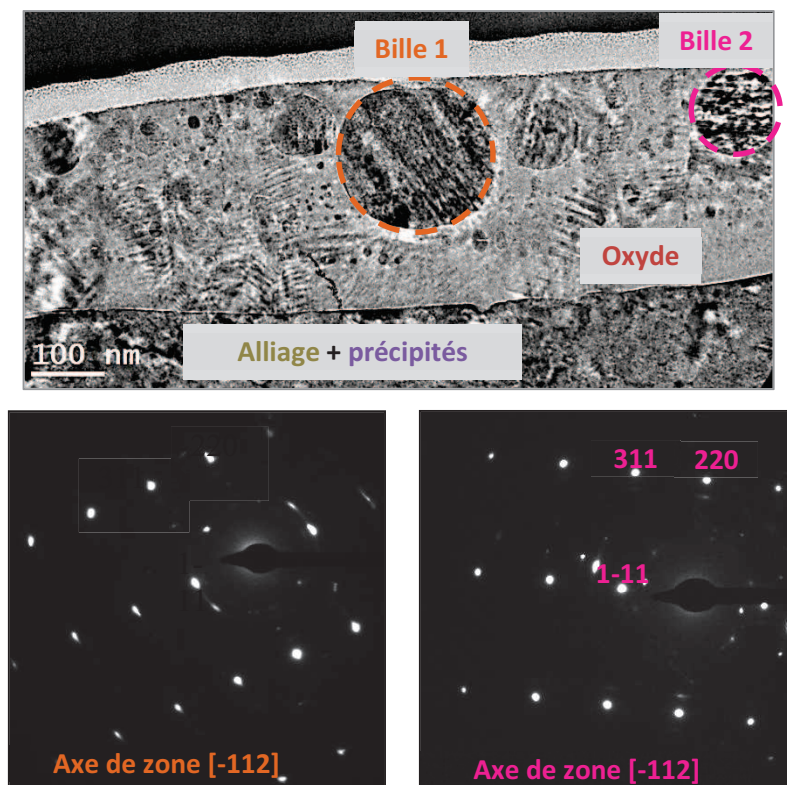
Deux billes de diamètres différents dans la couche d'oxyde ont été analysées par diffraction électronique et par EELS (spectroscopie de pertes d'énergies des électrons) (Figure 3.24).

La diffraction électronique (Figure 3.24 a) montre que les billes 1 et 2 présentent une structure cristallographique cubique à faces centrées correspondant au Ni métallique. Le paramètre de maille est légèrement supérieur à celui donné par les fiches cristallographiques : $a = 3.63 \text{ \AA}$ au lieu de $a = 3.52 \text{ \AA}$.

Le spectre EELS (Figure 3.24 b) réalisé sur la bille 1 dont le diamètre est supérieur à 100 nm montre qu'elle est principalement composée de nickel métallique. Le spectre EELS réalisé sur l'alliage montre que le nickel contenu dans l'alliage présente la même signature que le nickel composant la bille 1. Le nickel présent dans la bille 1 aurait le même environnement local que le nickel composant l'alliage sous la couche d'oxyde.

Le spectre EELS (Figure 3.24 b) réalisé sur la bille 2 dont le diamètre est inférieur à 100 nm montre qu'elle est principalement composée d'oxyde de chrome. Le spectre EELS réalisé sur la couche d'oxyde riche en chrome montre que le chrome et l'oxygène contenus dans la couche d'oxyde présentent une signature différente du chrome et de l'oxygène composant la bille 2. En effet, le rapport L_3/L_2 dans le seuil L_{23} du chrome est différent, ce qui résulte vraisemblablement d'une valence différente induite par un environnement local du chrome différent dans les billes par rapport à la couche d'oxyde.

a) Diffraction électronique afin de déterminer la structure cristallographique des billes 1 et 2.



b) Spectres EELS des billes 1 et 2 de l'alliage et de la couche d'oxyde dans la zone affectée par le traitement laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.

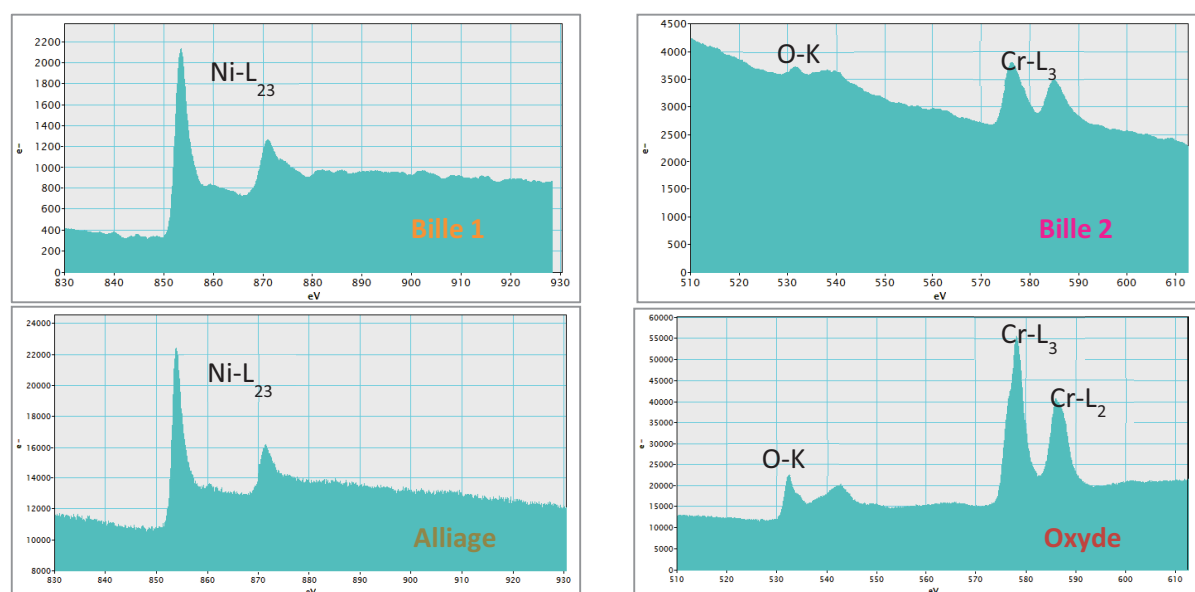


Figure 3.24 : Analyse de la couche d'oxyde formée par traitement laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 % par a) diffraction électronique et b) EELS.

3- L'alliage

Sous la couche d'oxyde continue, une matrice métallique de contraste gris clair est composée de 65 % *atomique* de nickel, 20 % *atomique* de chrome et 15 % *atomique* de fer (Annexe 19) soit la composition de l'alliage 690 appauvri en chrome. Le chrome a donc diffusé du cœur de l'alliage vers la couche d'oxyde riche en chrome.

4- Les précipités

L'alliage métallique appauvri en chrome renferme des précipités présentant un contraste foncé. Les analyses EDS montrent qu'ils sont composés principalement de chrome (30 % *atomique*) et de nickel (30 % *atomique*) et moins de 5 % *atomique* de fer (Annexe 19). La présence de nickel est liée à la matrice qui entoure le précipité, sa teneur diminue au passage de la nanosonde EDS (Figure 3.21) sur les précipités. La présence d'oxygène révèle que ce sont des oxydes. Si la composition chimique correspond plutôt au Cr_2O_3 , la diffraction électronique (Figure 3.25) révèle une structure spinelle. Cela conduit à supposer que l'oxyde de chrome a précipité de façon cohérente : sa structure cristallographique correspond à celle de la matrice environnante.

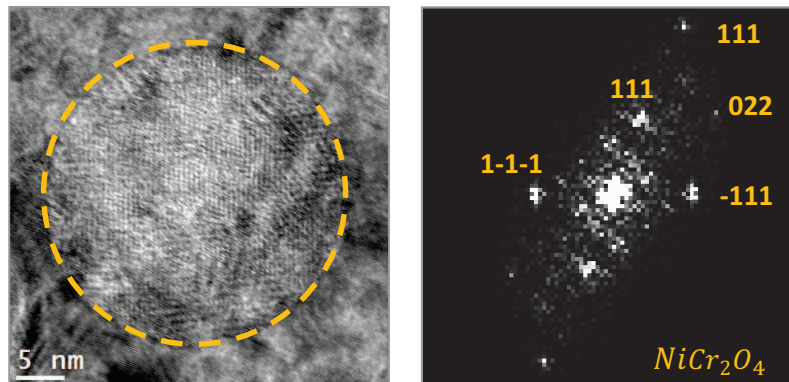


Figure 3.25 : Analyse FFT de précipités dans la matrice métallique formés par traitement laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.

3.2.3.2 Apport de l'étude

Les analyses approfondies de la couche d'oxyde formée à une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 % montrent une matrice riche en Cr_2O_3 . Le rapport $Cr/Ni_{max} < 5$

en surface (Figure 3.17) montre que la couche d'oxyde contient aussi beaucoup de nickel. Cela a été confirmé par les observations en coupe.

Dans cette couche d'oxyde, des précipités submicroniques, sous forme de billes blanches riches en nickel métallique, sont emprisonnés. L'absence d'oxygène dans ces précipités montre que l'oxygène a été consommé par le chrome environnant seulement.

La matrice métallique présente la composition de l'alliage 690 appauvri en chrome sur 100 nm environ, ce qui témoigne d'une diffusion du chrome vers la surface pendant l'oxydation à haute température (oxydation cationique).

Sous cette couche appauvrie, la matrice contient des précipités de Cr_2O_3 . Ceci témoigne d'une diffusion de l'oxygène vers la matrice métallique à l'état solide (oxydation anionique).

Cet enrichissement en chrome de la surface sur une épaisseur de quelques centaines de nanomètres montre que l'augmentation du nombre d'impacts par unité de surface favorise la migration du chrome en extrême-surface et de l'oxygène dans le métal sous-jacent. La distance interligne étant de 12.5 μm , 90 % de l'impact laser affecte une surface déjà traitée. L'inconvénient est que le nickel est aussi présent sous forme de précipités sphériques métalliques et que la diffusion du chrome a conduit à la formation d'une zone d'appauvrissement de quelques dizaines de nanomètres dans le métal sous-jacent. L'hétérogénéité en composition et l'épaisseur variable de cette couche ne permet pas de choisir ce traitement pour le test du relâchement du nickel selon les critères du Tableau 1.2.

3.2.4 Bilan : optimisation du taux de recouvrement pour $P = 8.8 W$

Traiter les échantillons avec une puissance de 8.8 W permet de conserver une rugosité faible en surface ($< 400 nm$). Jusqu'au taux de recouvrement égal à 80 %, une diminution du Ra (de 215 nm à 92 nm) est même observée lorsque le taux de recouvrement augmente (Tableau 3.4).

Les épaisseurs de couches d'oxyde sont comprises entre 5 nm et 13 nm pour des taux de recouvrement compris entre 50% et 80%. Le taux de recouvrement n'affecte pas de manière significative l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Tableau 3.4 : Tableau récapitulatif des modifications topographique et chimiques induites par traitement laser en fonction du taux de recouvrement.

<i>LR (%)</i>	<i>Ra (nm)</i>	<i>Cr/Ni_{max}</i>	Épaisseur de la couche d'oxyde (nm)
50	215	13	5
60	138	2.5	6
65	109	7	3
70	102	35	8
75	116	14	7
80	92	22	13
90	401	4	104

Au final, Le taux de recouvrement de 70 % présente le plus grand rapport Cr/Ni_{max} . Cela est peut-être lié à un optimum de superposition de la densité d'énergie du laser, qui a un profil gaussien, en surface de cet alliage qui favoriserait la migration du chrome vers la surface par diffusion cationique ou par ségrégation, lors de la solidification de la zone fondue. La rugosité est inférieure à 400 nm et la couche d'oxyde semble continue, peu de fissures et peu de précipités sont présents.

Pour certains traitements entre 50 % et 80 % de recouvrement, l'épaisseur de la couche d'oxyde mesure une dizaine de nanomètre. Il est difficile de vérifier quels sont les phénomènes qui interviennent pendant la fusion superficielle par laser et favorisent la présence de chrome en extrême-surface comme la diffusion cationique (Cr^{3+}) ou anionique (O^{2-}) ou si les mécanismes de solidification favorisent la ségrégation de cet élément en surface. Afin de vérifier une diffusion cationique préférentielle du chrome vers l'oxygène, des expériences sous argon ont été réalisées.

3.3 Influence de l'atmosphère

Le but de cette étude est d'observer le rapport Cr/Ni et l'épaisseur de la couche d'oxyde après traitement laser sous argon et de comparer ces résultats aux traitements effectués sous

air. La puissance (P) du laser varie entre 7 W et 16 W et le taux de recouvrement (LR), lié à la vitesse de balayage, varie entre 50 % (1250 mm/s) et 90 % (250 mm/s).

3.3.1 Analyse morphologique et microstructurale de surfaces traitées sous argon

La géométrie 3D des surfaces traitées sous argon est analysée à l'aide du microscope interférométrique. La morphologie de la surface est dépendante de la puissance (chapitre 3.1.4) et de la superposition des cratères (chapitre 3.2.4). La rugosité moyenne de surfaces traitées au laser sous air et sous argon est représentée sur la Figure 3.26.

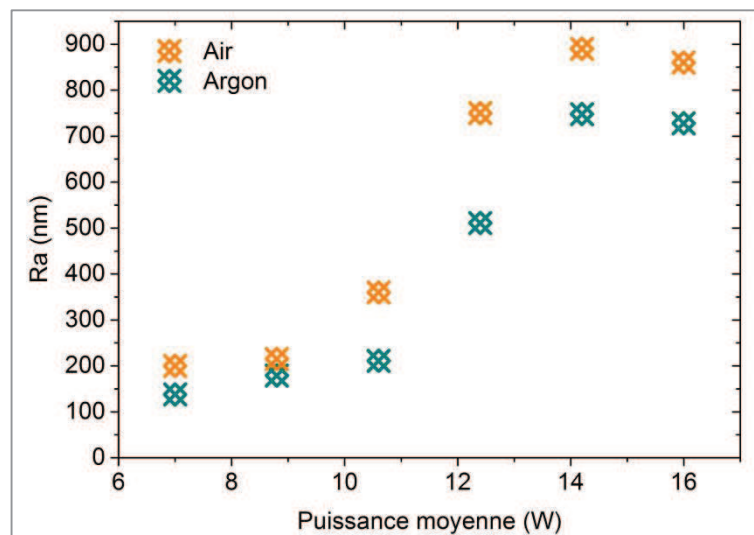


Figure 3.26 : Rugosité de la surface en fonction de l'atmosphère et de la puissance moyenne.

La rugosité des surfaces traitées sous argon suit la même évolution que celle des surfaces traitées sous air pour les puissances variant de 7 W à 16 W. Les surfaces semblent plus lisses lors du traitement sous argon que sous air avec une différence d'environ 100 nm.

L'écart d'environ 100 nm entre les rugosités moyennes est peut être lié à la modification de l'interface entre le métal liquide et le milieu ambiant. Le flux d'argon peut modifier le processus de refroidissement local et/ou global en surface pendant et après l'impulsion laser lors du refroidissement. La tension de surface de l'alliage 690 diffère sous air et sous argon. Il semblerait que le liquide s'étale plus latéralement sous argon que sous air. La conductivité

thermique à 100 K de l'argon (6.37 mW/m/K) est plus faible que celle de l'air (9.36 mW/m/K) (Lemmon, et al., 2004) ce qui laisse plus de temps à la phase liquide de s'étaler.

Les observations microstructurales montrent une surface similaire sous air et sous argon après traitement laser (Figure 3.27). La microstructure est peu dépendante du milieu ambiant, seulement de la puissance entre 7 W et 16 W lorsque le taux de recouvrement varie entre 50 % et 90%. En effet, les billes et les plans apparaissent sur les surfaces traitées dans les mêmes conditions de puissance et taux de recouvrement.

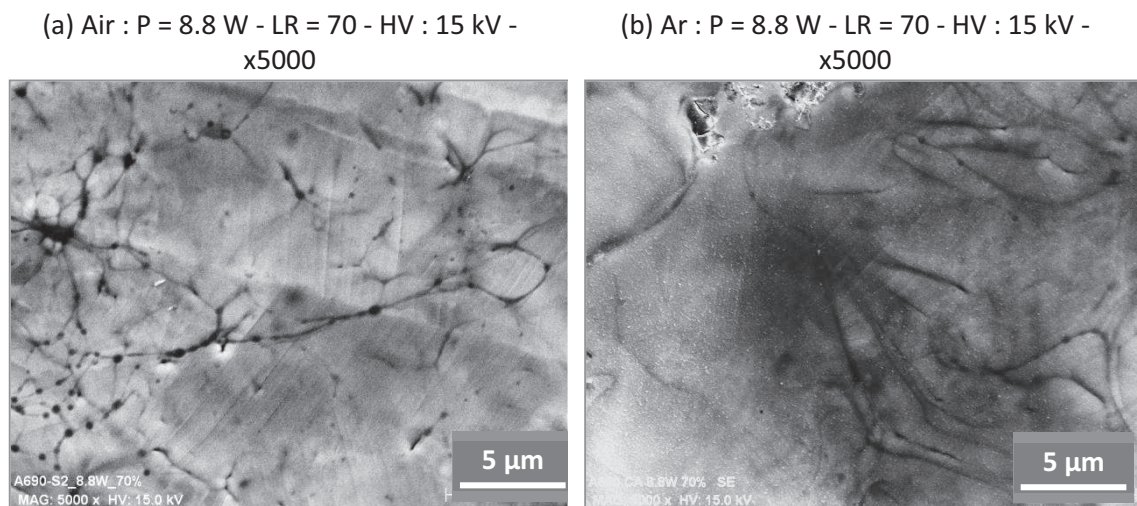


Figure 3.27 : Observations microstructurales des surfaces traitées laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 % (a) sous air et (b) sous argon.

3.3.2 Analyse chimique de surfaces traitées sous argon

Les profils de composition des surfaces traitées au laser sous argon (Annexe 21) montrent tous un enrichissement en chrome sur les premiers nanomètres. La teneur en fer est plus faible sous argon que sous air puisque sur les premiers nanomètres, sa quantité massique est inférieure à la limite de détection du spectromètre. Les rapports Cr/Ni maximaux sont représentés sur la Figure 3.28 pour les deux atmosphères de traitement.

Le rapport $Cr/Ni_{\max}$ est du même ordre de grandeur pour les traitements sous argon et sous air. Pour des taux de recouvrement de 50 %, il diminue quand la puissance augmente. Lorsque la puissance conduit à un simple régime de fusion, le rapport $Cr/Ni_{\max}$ est plus grand sous

air que sous argon. Par exemple, lorsque la puissance est de 8.8 W et le taux de recouvrement de 70% le rapport $Cr/Ni_{\max}$ est multiplié par cinq entre les traitements sous argon ($Cr/Ni_{\max} = 7$) et sous air ($Cr/Ni_{\max} = 35$). La présence d'oxygène dans l'air pendant le traitement influence donc la quantité de chrome en extrême-surface. A l'inverse, lorsque la puissance est supérieure à 12.4 W , le rapport Cr/Ni est plus faible sous air que sous argon. Ce qui peut être lié à la vaporisation dans ce régime d'interaction.

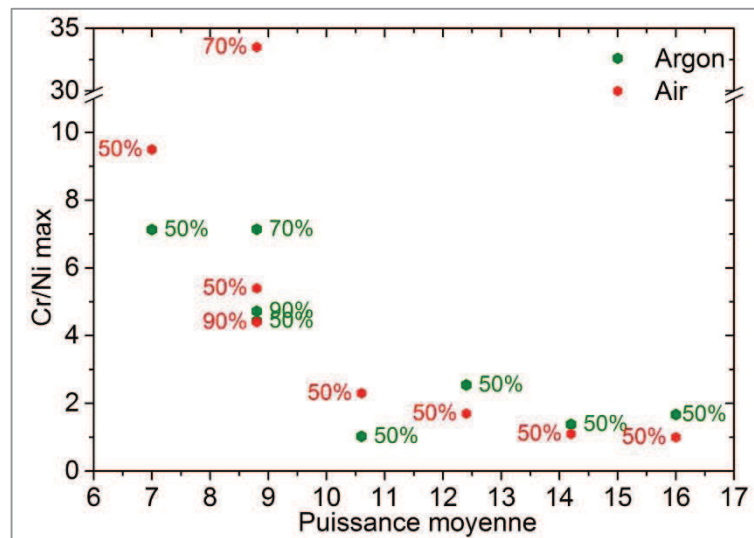


Figure 3.28 : Rapport Cr/Ni en fonction de la puissance et du taux de recouvrement pour les traitements sous air et sous argon.

L'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure 3.29) est aussi affectée de manière différente sous air et sous argon. Pour les puissances entre 7 W et 16 W , la couche d'oxyde formée est plus épaisse sous argon que sous air, sauf pour le traitement à 14.2 W . Pour une puissance de 8.8 W , l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sous argon évolue peu en fonction du taux de recouvrement (3 nm à 13 nm) alors que sous air, pour un taux de recouvrement de 90% , l'épaisseur est supérieure à 100 nm contre une épaisseur inférieure à 15 nm pour les traitements avec des taux de recouvrement de 50% et 70% .

En effet, le phénomène d'oxydation cationique (migration de cations métalliques vers la surface afin de s'oxyder au contact des anions oxygène) serait favorisé (Mott, 1947) (Cabrera, et al., 1949). Le chrome ayant une forte affinité avec l'oxygène et l'oxyde de chrome étant thermodynamiquement plus stable que les oxydes composés de nickel, il migre donc plus rapidement vers la surface (Marchetti, 2007).

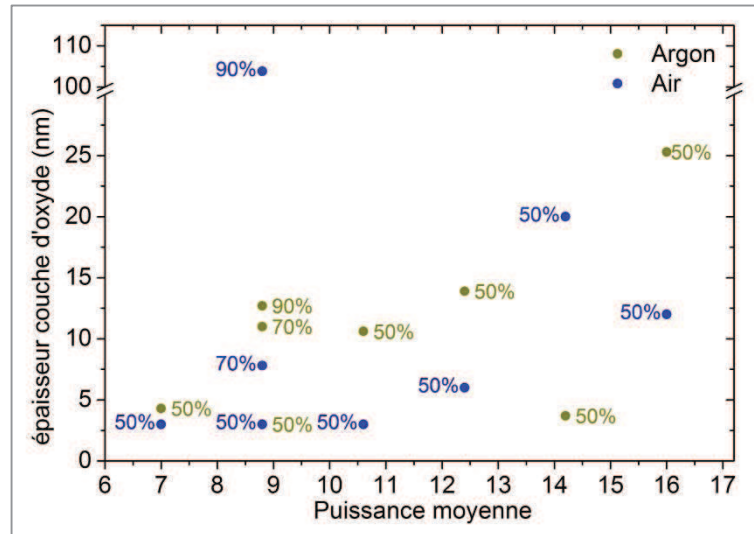


Figure 3.29 : Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la puissance et du taux de recouvrement pour les traitements sous air et sous argon.

Le Tableau 3.5 résume les modifications superficielles induites lors du traitement laser sous balayage d'argon.

Tableau 3.5 : Modifications topographiques et chimiques induites par traitement laser sous argon.

P (W) ; LR (%)	Ra (nm)	Cr/Ni_{max}	Épaisseur de la couche d'oxyde (nm)
7 ; 50	138	7	4
8.8 ; 50	179	4	3
8.8 ; 70	249	34	11
8.8 ; 90	212	5	13
10.6 ; 50	211	1	11
12.4 ; 50	511	3	14
14.2 ; 50	748	1	4
16 ; 50	728	2	25

Le résultat principal à retenir est que l'épaisseur de la couche d'oxyde reste inférieure à 25 nm et que le rapport Cr/Ni_{max} suit une évolution similaire à celle des traitements sous air. Le point singulier correspondant à un traitement avec une puissance de 8.8 W et 70 % de recouvrement est visible sous air et sous argon. Un facteur 5 d'écart en faveur des traitements sous air entre les rapports sous air ($Cr/Ni_{max} = 35$) et sous argon ($Cr/Ni_{max} = 7$) met tout de même en évidence l'affinité du chrome avec l'oxygène en régime de fusion pour créer une couche d'oxyde riche en chrome et dépourvue de nickel et de fer sur quelques nanomètres.

Pour compléter la compréhension de l'interaction, des analyses des aérosols ont été menées dans le but d'observer un éventuel phénomène de fractionnement et de vaporisation sélective. Les résultats sont discutés dans le chapitre 4.1.

3.4 Conclusion intermédiaire

L'influence des paramètres du traitement laser sur le rapport Cr/Ni et l'épaisseur de la couche d'oxyde est déduite des analyses des surfaces traitées.

Les analyses des surfaces traitées laser ont montré que lorsque la puissance est supérieure à 12.4 W , la composition chimique de la surface est plus homogène et les précipités sont dissous dans la zone fondue. Ceci indique que la température de 3000 °C est atteinte. Ces puissances ne permettent pas d'enrichir la surface en chrome par rapport au nickel.

L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente légèrement avec le taux de recouvrement mais reste faible ($< 20\text{ nm}$) pour un taux de recouvrement compris entre 50 % et 80 %. En revanche, l'épaisseur de la couche d'oxyde pour un taux de recouvrement de 90 % est d'environ 100 nm .

Cette couche d'oxyde a pu être analysée en coupe transverse. Sa composition chimique est hétérogène et les analyses mettent en évidence une diffusion de l'oxygène vers le cœur de l'alliage (oxydation anionique) et du chrome vers l'oxyde (oxydation cationique). L'enrichissement en chrome de la couche d'oxyde serait donc aussi favorisé par les phénomènes de migration ionique en plus des phénomènes de ségrégation du chrome dans la phase liquide.

L'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue lors du traitement laser sous air est plus grande que celle obtenue par le traitement laser sous argon. Il est encore difficile de conclure quant à la diffusion du chrome vers l'oxygène pendant le traitement.

Suite aux essais, un traitement laser à une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 % présente les caractéristiques d'une couche d'oxyde qui pourrait limiter le relâchement : $Ra < 250\text{ nm}$, l'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 8 nm et le Cr/Ni_{max} est maximal dans ces conditions sous air et sous argon. Le traitement sous air permet néanmoins

d'augmenter ce rapport d'un facteur 5 en surface. Par conséquent, c'est ce traitement qui sera appliqué aux coupons testés dans PETER au contact du milieu primaire pendant 1 mois pour juger de l'efficacité de la couche d'oxyde formée face au relâchement du nickel.

3.5 Tenue de la couche formée par fusion superficielle par laser au contact du milieu primaire

Dans ce chapitre, les analyses de la surface traitée dans les conditions choisies à partir des études précédentes sont présentées avant et après le passage dans PETER. Ces résultats sont comparés aux analyses de la surface de référence.

3.5.1 Caractéristiques de la surface traitée avant test

Le traitement sous air avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 % est appliqué aux deux surfaces principales de six coupons de dimensions $50 \times 24 \times 1 \text{ mm}^3$. Afin de conserver une surface témoin et d'analyser une surface, deux coupons ont subi ce traitement sur une des deux faces seulement.

La rugosité moyenne de la surface est de 100 nm (Tableau 3.4). Les observations microstructurales montrent une surface lisse (Figure 3.30 a), contenant quelques précipités de titane et peu de plans de glissements (Figure 3.30 b).

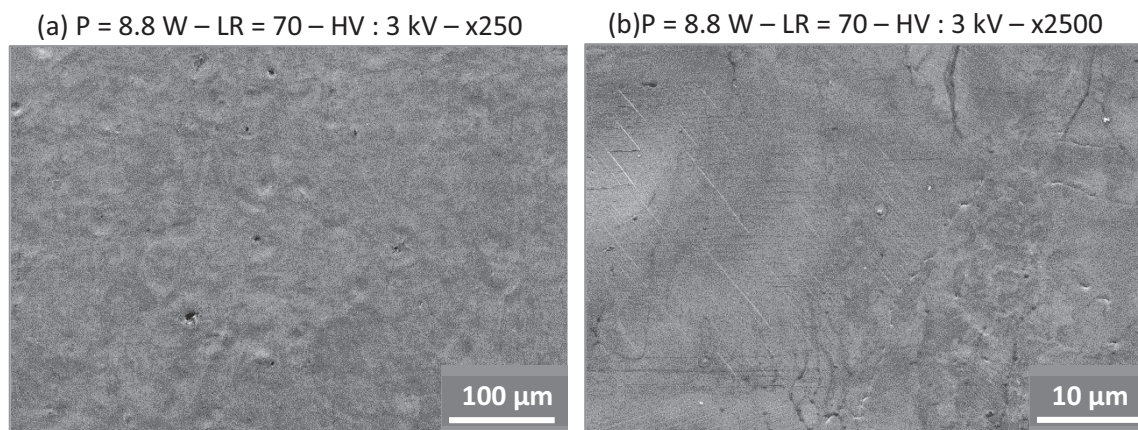


Figure 3.30 : Observations microstructurales de surfaces traitées laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 %.

Les profils de composition chimique des surfaces des échantillons traités pour le séjour dans PETER se sont révélés identiques à ceux des surfaces traitées dans le paragraphe 3.2.2 (Figure 3.15). Ces résultats ont été complétés par une analyse XPS (Figure 3.31) afin d'obtenir des informations sur les formes chimiques du chrome et du nickel en extrême-surface (profondeur d'analyse $< 10\text{ nm}$). Les pics et leur interprétation sont répertoriés en Annexe 22 (Marchetti, et al., 2015).

Les éléments mineurs comme le fer, le titane ne sont pas considérés dans l'analyse superficielle. Seuls les spectres des niveaux de cœur $Ni\ 2p_{3/2}$ et $Cr\ 2p_{3/2}$ sont observés afin de calculer le rapport Cr/Ni en extrême-surface avant et après traitement laser.

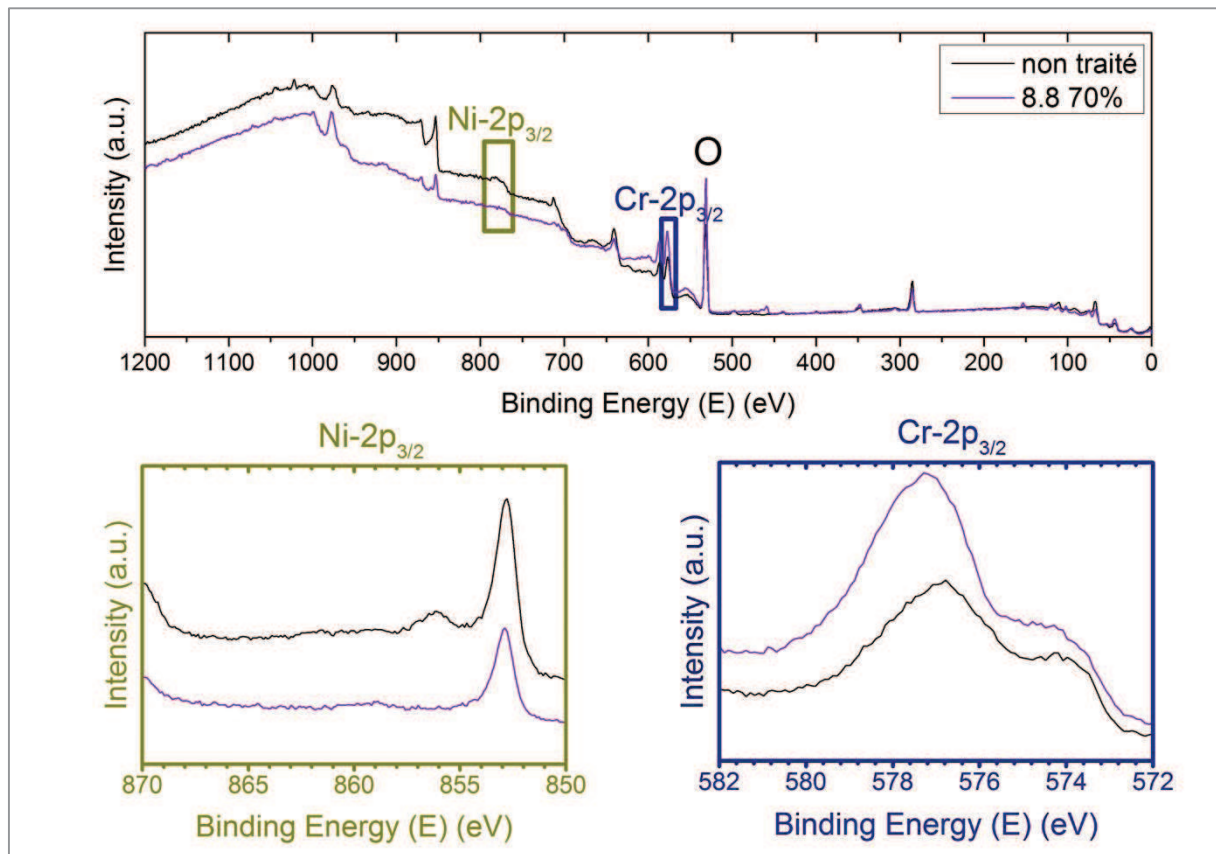


Figure 3.31 : Spectres XPS de la surface non traitée et de la surface traitée avec le laser nano pulsé et une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 %.

L'analyse de ces spectres révèle que l'épaisseur de la couche d'oxyde est inférieure à 10 nm ce qui correspond au spectre de composition qui donne une épaisseur de la couche d'oxyde de 8 nm.

Les contributions métalliques du chrome Cr^0 se situant à 574.4 eV et du nickel Ni^0 à 852.8 eV sont présentes sur les deux surfaces traitée laser et non traitée.

Sur le spectre de la surface non traitée, le nickel est aussi présent sous forme oxydée Ni^{2+} avec un pic à 856.1 eV. Le spectre permet d'envisager plusieurs espèces de nickel oxydé comme l'oxyde de nickel NiO , l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ et les spinelles $NiCr_2O_4$.

Sur le spectre des deux surfaces, le chrome est sous forme oxydée Cr^{2+} avec un pic à 577 eV. Les niveaux 2p du chrome ne présentent pas qu'une seule contribution symétrique à cause d'une dégénérescence des niveaux électroniques : le multiplet splitting. Le niveau $2p_{3/2}$ est représenté par 3 composantes, présentes à la fois pour le Cr_2O_3 et $NiCr_2O_4$. Sur la surface non traitée, il est probable que le chrome soit présent sous forme de Cr_2O_3 et $NiCr_2O_4$ (Machet, 2004) (Marchetti, et al., 2015). En revanche, sur la surface traitée laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 %, le chrome est sous forme de Cr_2O_3 car aucune contribution dans l'oxyde n'est assurée par le nickel.

Le rapport des aires corrigés par certains facteurs (comme le facteur de sensibilité du niveau étudié, le facteur de transmission du spectromètre, ...) sous les pics permettent de quantifier de manière relative les contributions métalliques ou oxydées du nickel et du chrome avec et sans traitement laser (Tableau 3.6).

Tableau 3.6 : Contributions du nickel et du chrome sous forme oxydée ou non en surface d'échantillons non traités et traités laser, %Ni + %Cr = 100%.

Non traité	Oxyde	Métal	Traité laser	Oxyde	Métal
Ni	25 %at.	68 %at.	Ni	< lim.	45 %at.
Cr	75 %at.	32 %at.	Cr	100 %at.	55 %at.

En ne considérant que les contributions du chrome et du nickel, l'analyse montre que la couche d'oxyde formée par fusion superficielle par laser est principalement composée de chrome (100 % atomique) alors que la couche d'oxyde naturelle à la surface de l'échantillon non traité présente 75 % atomique de contribution du chrome dans l'oxyde et 25 % atomique de nickel. Les épaisseurs réelles des couches d'oxyde naturel et formé par fusion superficielle par laser sur l'alliage 690 sont inférieures à 10 nm. L'analyse de la couche d'oxyde naturelle à la surface de l'échantillon non traité montre une composition chimique de

l'interface métallique proche de celle de la composition de l'alliage 690 ($Cr/Ni = 0.5$). En revanche, après traitement laser, l'interface est elle aussi enrichie en chrome (55 % *atomique* contre 32 % *atomique*). Ce chrome métallique pourrait alors s'oxyder dans la boucle, au contact du milieu primaire, dans le cas d'une fissuration de la couche d'oxyde formée par fusion superficielle par laser, et ainsi jouer un rôle réparateur. Cela permet de protéger davantage le matériau. Cela a aussi été observé sur les spectres de composition (Annexe 13 et Annexe 20), sur lesquels l'épaisseur de la couche d'oxyde est plus faible que l'épaisseur de la zone enrichie en chrome. Cela montre que la surface est enrichie en chrome avant que l'oxygène ne diffuse. Cela pourrait permettre d'envisager deux mécanismes d'oxydation :

- soit l'oxygène migre dans la couche enrichie en chrome (oxydation anionique) et alors le refroidissement rapide empêche la diffusion de l'oxygène en profondeur ;
- soit le chrome migre vers la surface pour s'oxyder (oxydation cationique) mais tous les atomes de chrome ne se lient pas avec l'oxygène.

3.5.2 Relâchement du nickel

Pendant la phase nominale (*phase 2*), correspondant à une température de 325 °C et une pression de 160 *bars* constantes, les courbes de cinétique de relâchement sur les 350 premières heures de l'essai sont tracées en Figure 3.32. Ces courbes ont été établies à partir des mesures de suivi de débit et concentration en nickel en sortie des veines d'essai. Les Figure 3.32 et Figure 3.33 montrent que le comportement des coupons traités et non traités est visiblement identique lors de la phase nominale (*phase 2*). Une stabilisation des vitesses de relâchement est atteinte après 200 *h* à 300 *h* environ. Un plateau est atteint entre $2 \times 10^{-7} \text{ mg/dm}^2/\text{h}$ et $6 \times 10^{-7} \text{ mg/dm}^2/\text{h}$.

La quantité totale de nickel relâché au cours des trois phases (Figure 2.18) est représentée pour les deux types d'échantillons sur la Figure 3.33. Les coupons traités laser ont relâché jusqu'à 8 fois moins de nickel durant les phases de montée (*phase 1*) et 3 fois moins pendant la phase de descente (*phase 3*) en température et en pression que les coupons de référence.

Ce relâchement pendant les phases de transition est accéléré par la modification des conditions thermochimiques.

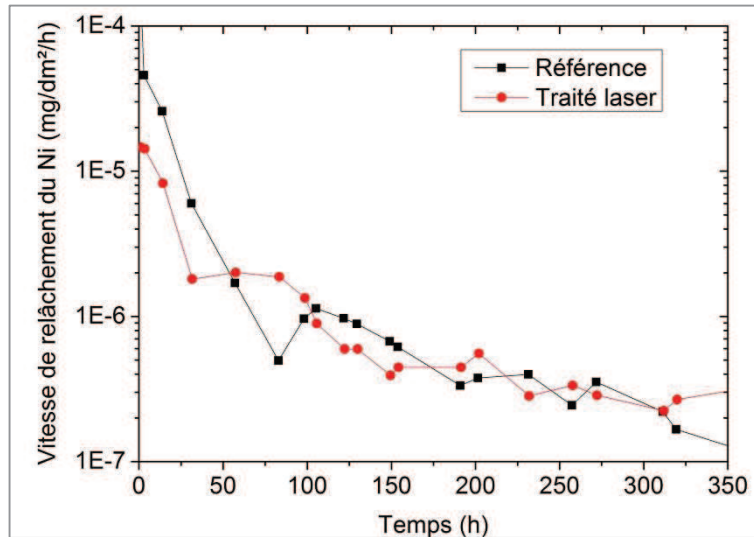


Figure 3.32 : Vitesse de relâchement du nickel au cours du temps pendant la phase nominale.

Pendant la phase de montée (*phase 1*), la surface traitée laser relâche moins de nickel. Cela est dû à la couche d'oxyde très riche en chrome formée par le traitement laser. De plus, la surface de référence est plus rugueuse que la surface traitée, ce qui augmente la surface de contact avec le milieu primaire. Ceci explique peut-être aussi que la quantité de nickel relâché pendant la phase de descente en température (*phase 3*) est aussi plus élevée.

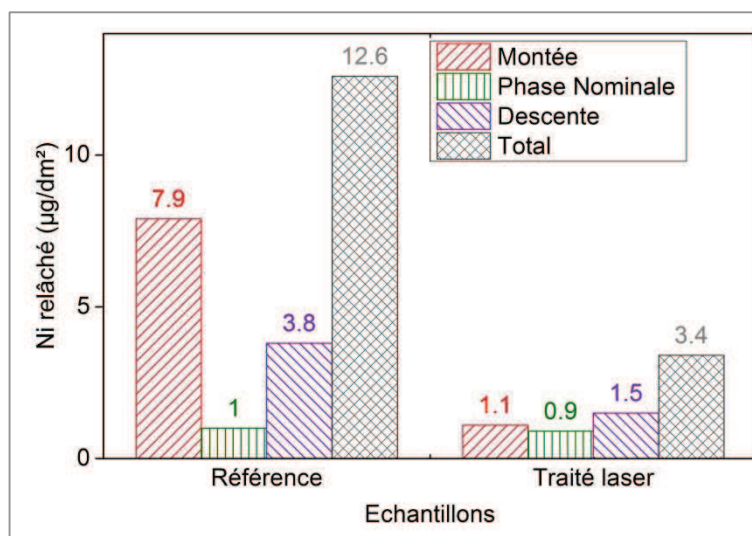


Figure 3.33 : Bilan des quantités de nickel relâché pendant les trois phases.

Pendant la phase nominale (*phase 2*), la surface se passive. La Figure 3.32 montre qu'après 200 heures, les surfaces sont en équilibre avec le milieu primaire. Les deux phases de transition correspondent au relâchement maximal du nickel puisque les modifications de température influent sur le pH, les couples RedOx et donc sur les limites de solubilité des cations dans le milieu primaire.

Le nickel n'est pas le seul élément métallique contenu dans les produits de corrosion. Les éléments majoritaires et minoritaires présents dans les effluents sont récupérés pendant la phase de montée en température et dosés par spectrométrie à torche à plasma (Tableau 3.7). Le chrome n'a pas pu être détecté, ce qui indique que sa concentration est inférieure à la limite de détection ($< \text{lim.}$) de l'appareil, qui est de 200 ppt. La couche d'oxyde ne s'est donc pas dissoute au contact du milieu primaire, comme ainsi observé dans les travaux de Guinard et al. (Guinard, et al., 2000).

L'analyse de la composition chimique des effluents montre aussi que le cuivre, le fer, le manganèse et le titane, dont la teneur en surface est inférieure à 2 % *massique*, ont été relâchés dans le milieu primaire pendant la phase de montée en température (1).

Tableau 3.7 : Composition chimique des effluents en phase de montée en température.

Échantillons	Cr	Cu	Fe	Mn	Ti
Référence	$< \text{lim.}$	88 ppb	1.6 ppb	0.8 ppb	0.4 ppb
Traité laser	$< \text{lim.}$	4.5 ppb	1.3 ppb	0.3 ppb	0.9 ppb

Le relâchement est un phénomène complexe couplant les mécanismes d'oxydation, de formation - dissolution – redéposition de couches d'oxydes. Il n'existe pas dans la littérature de description fine de ce phénomène pour une matrice métallique inhomogène et anisotrope représentatif des coupons étudiés. Dans un milieu primaire, l'expérience montre que le relâchement du nickel tend à suivre une décroissance en logarithme du temps d'exposition pendant la phase nominale (*phase 2*), mais que la majorité des espèces dissoutes l'ont été pendant les phases transitoires de montée et descente en température et en pression. Cet effet des transitoires de température a été très peu étudié et aucun modèle le décrivant n'est disponible dans l'état de l'art.

Au final, la fabrication d'une couche d'oxyde de chrome par fusion superficielle par laser s'est révélée efficace contre le relâchement du nickel des surfaces en contact avec le milieu primaire.

3.5.3 Analyses microstructurales après séjour dans PETER

Les surfaces ayant séjournées dans PETER sont observées avec différents contrastes chimiques et topographiques (Figure 3.34 et Figure 3.35).

Les observations microstructurales de la surface de référence après séjour dans PETER (Figure 3.34 a) montrent de forts contrastes chimiques en surface lors de l'analyse en mode composition. Les observations InLens (Figure 3.34 c) montrent une surface traumatisée et la présence de particules sphériques en surface. Ces particules nanométriques (Figure 3.34 d) ne peuvent pas être analysées par EDS.

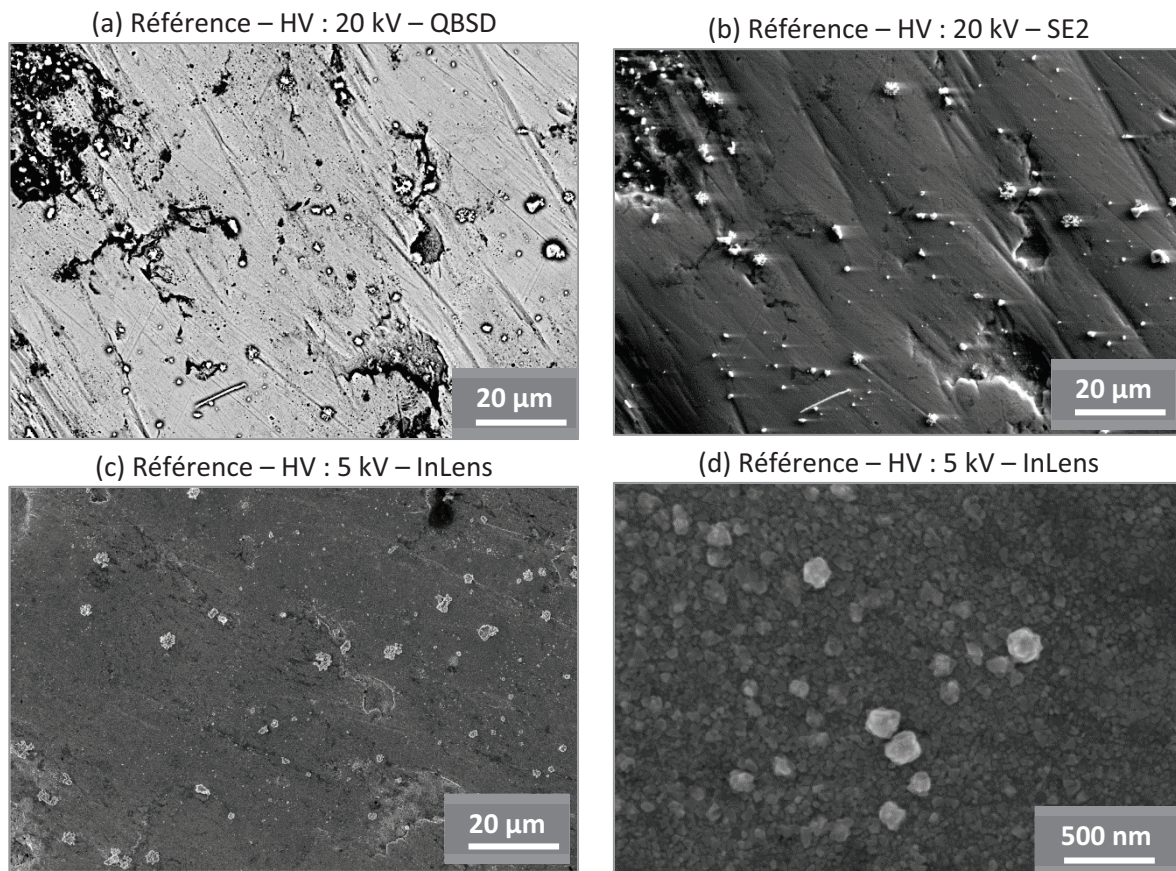


Figure 3.34 : Observations microstructurales de la surface non traitée après séjour dans PETER.

Les observations microstructurales de la surface traitée laser après séjour dans PETER (Figure 3.35 a) montrent une croissance d'oxyde le long des plans de glissement pendant le test. Les analyses EDS mettent en évidence la présence de précipités de titane et quelques pollutions de cuivre (Annexe 24). Ces particules de titane (Figure 3.35 b) proviennent de PETER et ont rayé la surface des coupons. Les observations InLens (Figure 3.35 c) montrent que la surface de l'échantillon traité par fusion superficielle par laser, après séjour dans la boucle, conserve la morphologie des impacts du laser ainsi que la microstructure du matériau. A fort grandissement (Figure 3.35 d), des petites cellules se distinguent en extrême-surface. Elles proviendraient de nano-structuration, de recristallisation ou de précipitation d'oxydes.

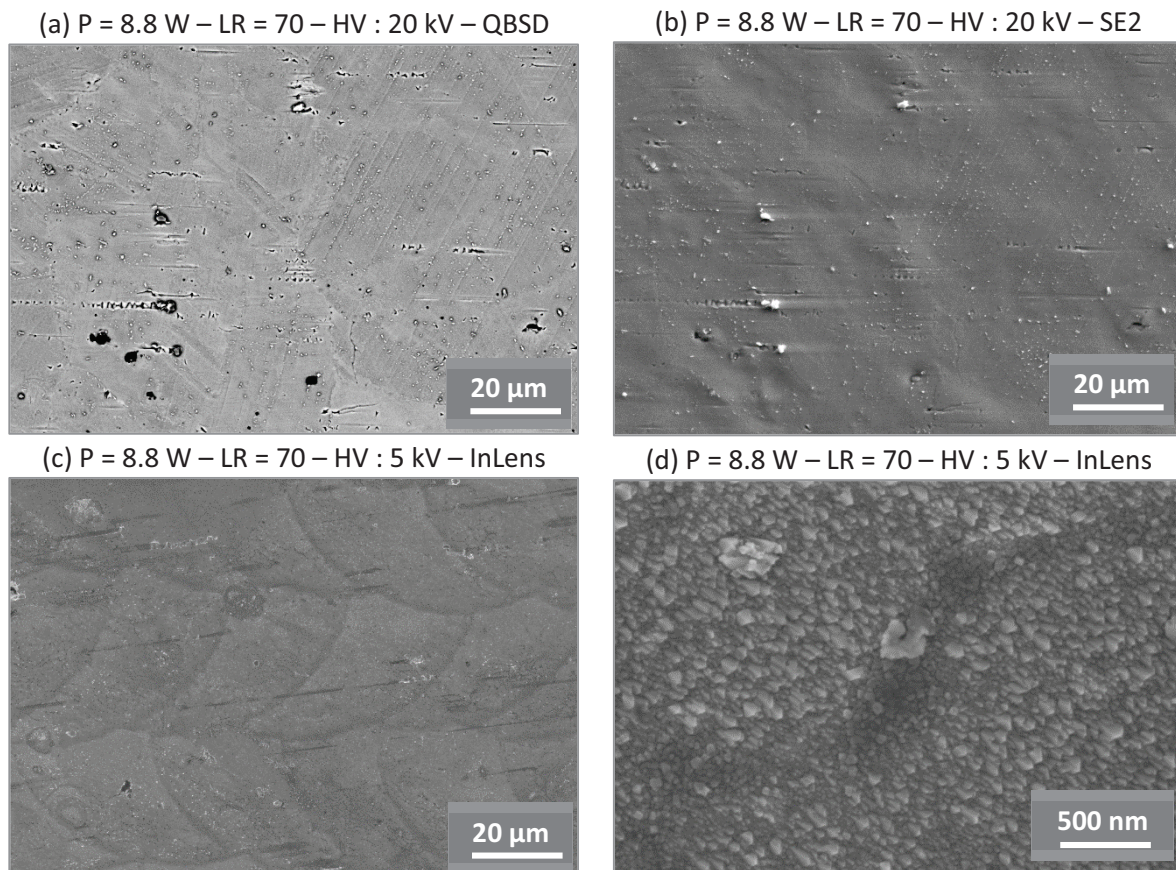


Figure 3.35 : Observations microstructurales de la surface traitée laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 % après séjour dans PETER.

3.5.4 Analyses chimiques après séjour dans PETER

Sur les profils de concentration (Figure 3.36), seuls les éléments majoritaires sont représentés. Les vingt premiers nanomètres analysés sur la surface de référence présentent des teneurs en

fer et en nickel plus faibles après le séjour dans la boucle qu'avant. Ces éléments sont passés en solution dans la boucle. En revanche, la surface de l'échantillon traitée par fusion superficielle par laser présente une augmentation des teneurs en fer et en nickel sur les dix premiers nanomètres. La zone enrichie en chrome est encore visible et est caractérisée par l'augmentation du rapport Cr/Ni . Il semblerait que le nickel et le fer aient diffusé à travers la couche d'oxyde riche en chrome.

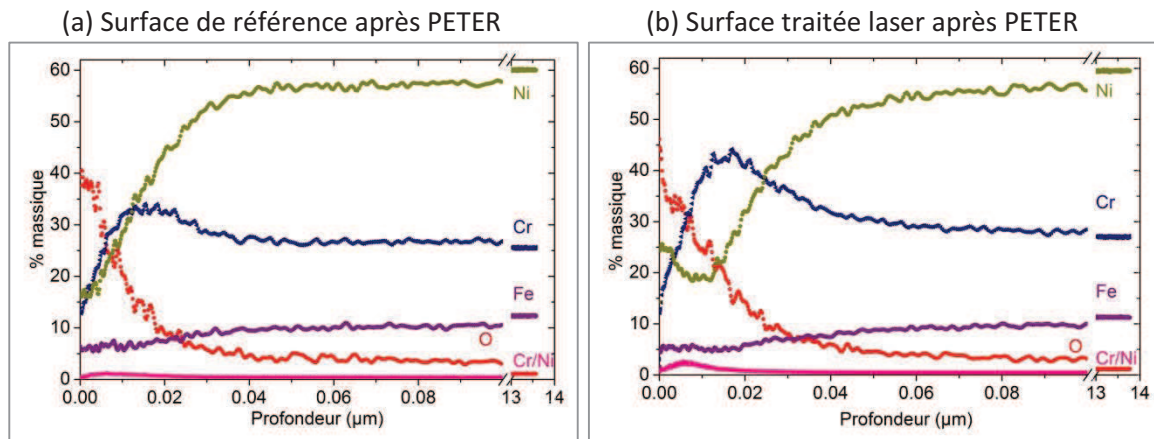


Figure 3.36 : Profils de composition chimique des échantillons de référence et traités par fusion superficielle par laser, après séjour dans PETER.

Ces résultats ont été complétés par une analyse XPS (Figure 3.37) afin d'obtenir des informations sur les formes chimiques du chrome et du nickel en extrême-surface (profondeur d'analyse $< 10\text{ nm}$).

L'analyse de ces spectres révèle que la couche d'oxyde est supérieure à 10 nm . Les contributions métalliques du chrome Cr^0 à 874.4 eV et du nickel Ni^0 à 852.8 eV ne sont plus présentes sur les deux surfaces ayant séjourné un mois dans PETER. Sur les spectres des deux surfaces ayant séjourné un mois dans PETER, le chrome est sous forme oxydée Cr^{2+} avec un pic à 576.6 eV , il est aussi plus probable que le chrome soit présent sous forme de Cr_2O_3 que de $NiCr_2O_4$. Le nickel est aussi présent sous forme oxydée Ni^{2+} .

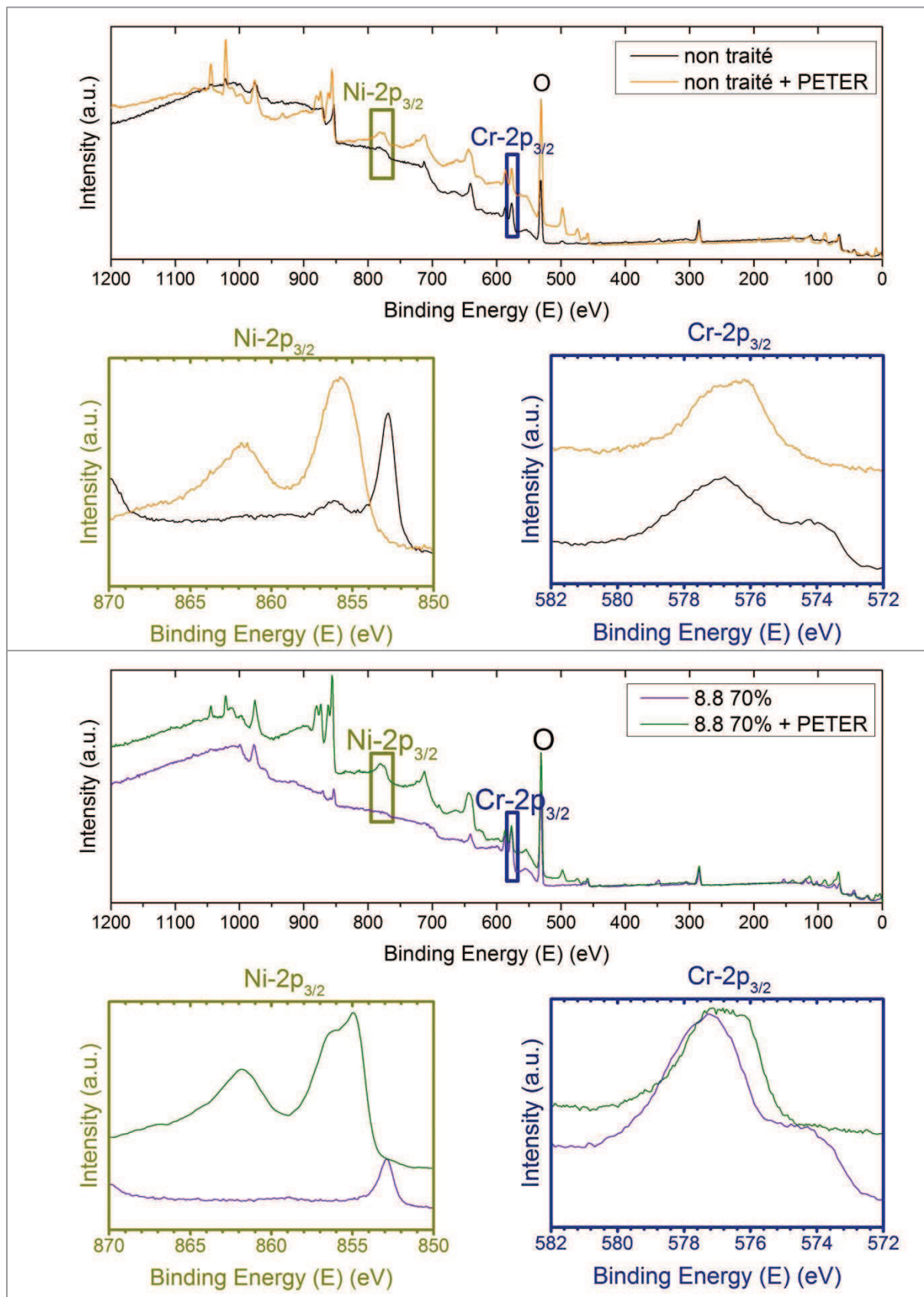


Figure 3.37 : Spectres XPS de la surface non traitée et de la surface traitée laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 %, après passage dans PETER.

Le spectre permet d'envisager plusieurs espèces de nickel oxydé comme l'oxyde de nickel NiO , l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ et les spinelles $NiCr_2O_4$ (Marchetti, et al., 2015). Sur le spectre de la surface traitée laser, trois pics se distinguent à 861.5 eV, 856.4 eV et 854.5 eV. Selon Machet, ce triplet correspond au NiO . Sur le spectre de la surface non traitée, le pic à 856.8 eV correspond au pic de $Ni(OH)_2$ sur de l'A690 et le pic de 855.6 eV correspond au $Ni(OH)_2$ sur un acier inoxydable. Le triplet de NiO n'est pas présent mais un pic à 861.4 eV pourrait suffire à confirmer la présence de NiO (Machet, 2004). Il semblerait que le traitement de surface par laser ait permis de former plutôt du NiO en surface alors que la surface non traitée est principalement composée d'hydroxyde $Ni(OH)_2$. Ce composé est généralement observé à la surface des alliages à base nickel en contact avec le milieu primaire (chapitre 1.1.2).

Le rapport des aires sous les pics permettent de rapporter les rapports de contributions oxydées du chrome et du nickel après passage dans PETER avec et sans traitement laser. Du fer et du titane sont aussi présents sous forme oxydée en quantité non négligeable. Leurs concentrations sont reportées dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Contributions des éléments de l'alliage 690 sous forme oxydée en surface d'échantillons non traités et traités par fusion superficielle par laser.
 $\%Cr + \%Fe + \%Ni + \%Ti = 100\%$.

		Cr	Fe	Ni	Ti	Cr/Ni
Non traité	Avant	59	< lim.	41	< lim.	1.5
	Après	17	4	68	11	0.25
Traitée laser	Avant	86	3	< lim.	11	>>
	Après	15	6	75	6	0.2

L'analyse des premiers nanomètres par XPS vient confirmer les analyses par SDL. Tous les éléments métalliques en surface sont oxydés. Le rapport Cr/Ni diminue nettement après le séjour dans PETER pour les surfaces de référence et traitées laser. Le fer diffuse aussi à travers la couche d'oxyde, même après traitement laser. Le titane est toujours présent sur les premiers nanomètres.

L'exposition de la surface de référence dans PETER a généré des oxydes recouvrant la

surface, essentiellement sous forme de spinelles riches en nickel. La présence de nickel également sous forme d'hydroxyde suggère une couche d'oxyde peu stable et peu protectrice. En effet, la présence de $Ni(OH)_2$ montre une formation de précipités riches en nickel en équilibre localement avec le milieu. La sursaturation de nickel en surface conduit alors à une libération de cations dans le milieu environnant (Sennour, et al., 2010).

L'exposition de la surface traitée par fusion superficielle par laser dans PETER a généré une couche d'oxyde plus dense riche en NiO et parsemée de spinelles agglomérées. Il est alors probable que la couche de NiO formée dans PETER a permis de limiter le relâchement lors de l'exposition des coupons au milieu primaire pendant les phases nominale et de descente en température. En effet, cet oxyde est relativement stable (Sennour, et al., 2010). La formation de spinelles est dans ce cas inévitable car le NiO et le Cr_2O_3 se combinent sous forme de $NiCr_2O_4$ (Francis, et al., 1967).

Une proposition de formation d'une nouvelle couche d'oxyde dans PETER au-dessus de la couche d'oxyde initiale est proposée sur la Figure 3.38:

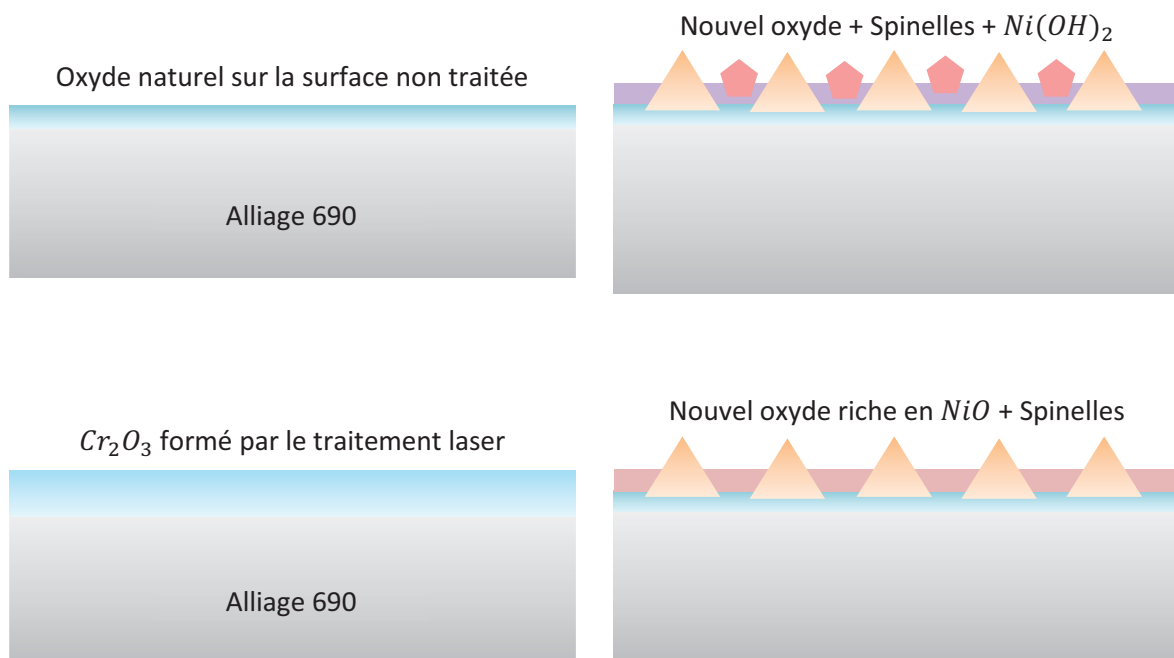


Figure 3.38 : Schéma des couches d'oxyde formées sur les surfaces traitées et non traitées avant et après séjour dans PETER

Les particules nanométriques semblent se localiser préférentiellement le long des joints de grains et des bandes de glissement. Les analyses EDS et XPS montrent des oxydes externes riches en titane. Ces particules micrométriques sont réparties de manière éparse sur la surface et se présentent sous la forme de particules avec facettes. D'après les analyses XPS, ces petits cristaux pourraient être des spinelles tétraédriques et/ou octaédriques.

Les analyses chimiques par SDL et XPS montrent une diffusion du fer et du nickel à travers la couche d'oxyde riche en chrome fabriquée par fusion superficielle par laser. Il semblerait qu'une nouvelle couche d'oxyde se soit formée pendant le séjour dans PETER pour les échantillons de référence comme pour les échantillons traités laser.

3.6 Conclusion

L'influence de la puissance, du taux de recouvrement et de l'atmosphère sur la fabrication d'une couche d'oxyde riche en chrome par laser a été étudiée grâce à différentes techniques d'analyses microscopiques et chimiques.

La puissance du faisceau laser a peu d'influence sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, avec un taux de recouvrement de 50 %. Quant au rapport $Cr/Ni_{\max}$, il augmente lorsque la puissance diminue : $Cr/Ni_{\max} = 10$ quand la puissance est de 7 W alors que $Cr/Ni_{\max} = 1$ quand la puissance est de 16 W. Lorsque la puissance est plus élevée (> 10.6 W), la composition chimique de la surface est plus homogène. En effet, les précipités de $Ti(C, N)$ sont dissous dans l'alliage fondu donc la température de fusion (> 3000 °C) de ces composés est atteinte en extrême-surface.

L'influence du taux de recouvrement sur le rapport $Cr/Ni_{\max}$ est difficile à mettre en évidence avec une puissance de 8.8 W, un maximum est obtenu pour un taux de recouvrement de 70 %. Quant à l'épaisseur de la couche d'oxyde, elle augmente avec le taux de recouvrement. Elle atteint plusieurs centaines de nanomètres lorsque le taux de recouvrement est de 90 %. Cela est dû à la répétition d'impacts de manière localisée, ce qui favorise la diffusion du chrome vers la surface et la diffusion de l'oxygène vers la matrice métallique.

L'atmosphère a aussi une influence sur le traitement par fusion superficielle par laser. Le rapport $Cr/Ni_{\max}$ est plus important sous air que sous argon. Cela est dû à la forte pression partielle d'oxygène dans l'air qui favorise la diffusion du chrome vers la surface. L'affinité du chrome pour l'oxygène joue donc un rôle important dans la fabrication d'une couche d'oxyde riche en chrome. Ce mécanisme est observé sur tous les profils de composition où l'enrichissement en chrome est lié à la pénétration de l'oxygène. Les premiers nanomètres contiennent principalement de l'oxygène et du chrome. Dès que la teneur en oxygène est proche de 0, la quantité de nickel augmente et la teneur en chrome est de 30 % *massique* comme dans l'alliage 690.

Les critères de la « bonne » surface (Tableau 1.2) pour l'application industrielle ont permis de faire un choix quant au traitement testé dans PETER. Les coupons présentant les meilleures caractéristiques au moment de la mise en place de l'essai dans PETER sont ceux dont les surfaces sont traitées avec une puissance de 8.8 W, un taux de recouvrement de 70 % et sous atmosphère ambiant. Ses caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Caractéristiques de la surface traitée avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 %.

Caractéristiques de la « bonne » surface	Caractéristiques de la surface traitée par laser	Méthodes de Caractérisation
$Ra < 400 \text{ nm}$	$Ra = 102 \text{ nm}$	Interféromètre à lumière blanche
Peu de défauts	Peu de précipités, pas de fissures et pas de plans de glissement	Microscopie électronique à balayage
Peu de pollution en surface, peu d'aluminium, peu de carbone, peu de titane, un maximum de chrome et un minimum de nickel	$Cr/Ni = 35$ 2 % de fer	Spectrométrie à décharge lumineuse et Spectrométrie de photo électrons X
Peu de carbures de chrome, taille de grain homogène, entre 5 μm et 40 μm	Quelques $Ti(C, N)$	Observations MEB en mode composition
Bonne tenue à la corrosion équivaut à un faible relâchement des cations	8 nm d'oxyde très riche en chrome et 4 fois moins de nickel relâché au total après traitement laser	PETER

La couche d'oxyde formée par fusion superficielle par laser s'est révélée efficace face au relâchement du nickel. En effet, entre les coupons de référence et les coupons traités par

fusion superficielle par laser, huit fois moins de nickel a été relâché pendant la phase de montée en température et quatre fois moins au total sur un essai de 750 heures. Cela peut s'expliquer par la formation de NiO à la surface de l'échantillon au détriment de $Ni(OH)_2$ lors du séjour dans PETER. La formation de ce composé plus stable aurait été favorisée par la couche de Cr_2O_3 formée par traitement laser.

Chapitre 4. Contribution à la compréhension de la formation d'une couche d'oxyde par traitements de fusion superficielle par laser

Afin d'optimiser les conditions de traitement par fusion superficielle par laser et de comprendre les mécanismes de formation de cette couche d'oxyde riche en chrome, différentes approches complémentaires ont été mises en place pour tenter de répondre aux questions scientifiques concernant la fabrication d'une couche d'oxyde plus ou moins riche en chrome lors de traitements de fusion superficielle par laser sur l'alliage 690.

Tout d'abord, la question de ce qui est vaporisé et de ce qui reste en surface s'est posée. Les surfaces des échantillons traitées sous argon ont été analysées et les résultats sont dans le chapitre 3.3. En parallèle, les aérosols ont été récupérés sur des filtres et analysés dans le but de révéler un éventuel fractionnement c'est-à-dire une vaporisation préférentielle d'un élément par rapport aux autres.

Lors de l'utilisation d'un laser nano pulsé, l'observation des phénomènes de changement de phase est difficile. L'utilisation du laser milli pulsé impose une interaction plus longue entre le laser et l'alliage. Cela permet de filmer la formation d'un impact pendant et après l'impulsion laser. De plus, les profondeurs affectées sont plus grandes, ce qui rend les analyses microscopiques plus simples. Cela devrait apporter des éléments de réponse quant à l'enrichissement en chrome lors de la fusion par laser. En effet, le maintien du bain liquide pendant une durée plus longue pourrait favoriser cet enrichissement.

Cependant, les phénomènes intervenant pendant les interactions avec le laser milli pulsé ne permettent pas de déduire directement ceux qui interviennent pendant le traitement par laser nano pulsé car les durées d'interactions et les vitesses de refroidissement sont trop différentes.

Pour cette raison, la simulation de la formation d'un impact laser a donc été réalisée avec un logiciel de résolution d'équations de conservation par méthode des éléments finis (Comsol Multiphysics®) afin de calculer les champs de température et d'observer la morphologie d'un

impact en fonction des déplacements hydrodynamiques de la surface lors d'une impulsion laser de 300 ns.

4.1 Récupération des aérosols sous argon

Lors du traitement laser nano pulsé, les impacts laser sont issus de différents phénomènes physiques venant modifier la morphologie et la composition chimique de la surface. La vaporisation et l'éjection de métal liquide sont des raisons pour lesquelles un cratère se forme (Klien, et al., 2009) (Semak, et al., 1998). Tandis que l'élévation de la température en surface implique l'oxydation de la surface (Bao, et al., 2009) et les mouvements hydrodynamiques éventuels peuvent contribuer à faire pénétrer l'oxygène plus profondément dans la zone fondue.

La vaporisation préférentielle d'éléments métalliques – ou fractionnement – peut être responsable de la modification de la composition chimique superficielle. En effet, les aérosols peuvent être vaporisés dans des proportions différentes de celles de l'alliage (Bulatov, et al., 2003), par exemple en fonction de leur pression de vapeur. Ainsi, les aérosols sont plus riches en éléments plus volatiles (Chen, et al., 2005).

La récupération et l'analyse des aérosols permet d'expliquer l'appauvrissement de l'extrême surface en certains éléments de l'alliage.

4.1.1 Analyse expérimentale

La récupération d'aérosols a été couplée avec les traitements sous argon. Afin de récupérer plus de 99 % des aérosols, cet essai a été réalisé en circuit fermé sous argon et non sous air à l'aide d'une cellule prévue à cet effet (Dewalle, 2009).

Les particules éjectées pendant le traitement de ces surfaces ont été récupérées sur des filtres. Leur taille n'a pas pu être mesurée car le filtre n'est pas conducteur et la métallisation du filtre recouvert d'aérosols n'a pas permis de les observer par microscopie électronique à balayage.

De plus, La composition chimique finale de la surface a pu être analysée et des gradients de composition ont été mis en évidence entre la surface et la matrice métallique après fusion superficielle par laser (chapitre 3.3.2). L'analyse de la composition chimique des aérosols indique des taux faibles ($< 2\%$ *massique*) d'éléments minoritaires comme l'aluminium, le manganèse, le silicium et le titane. Ces éléments présents en surface sont vaporisés dans les mêmes proportions que dans le matériau initial. L'étude est alors focalisée sur les éléments majoritaires soient le chrome, le fer et le nickel vaporisés pendant le traitement laser sous argon. Certaines conditions de traitement n'ont pas été appliquées aux surfaces d'échantillons, il n'y a donc pas de valeur dans les tableaux (—).

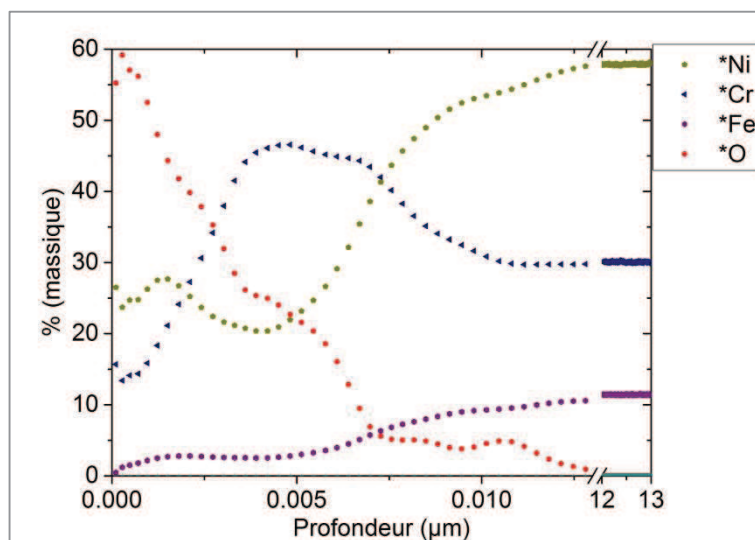


Figure 4.1 : Profils de concentration en éléments majoritaires pour un traitement laser sous argon avec une puissance de 14.2 W et un taux de recouvrement de 70 %.

Les teneurs massiques du fer vaporisé ainsi que les teneurs en fer en surface des échantillons traités sous argon et sous air sont répertoriées dans le Tableau 4.1, en fonction des conditions de traitement.

Sous certaines conditions de traitement laser, le fer est vaporisé en plus grande concentration que celle correspondant à la teneur en fer dans l'alliage (10 %). La teneur en fer sur les premiers nanomètres de la surface traitée laser sous air est inférieure à 5 % *massique* et inférieure à 2 % *massique* sous argon.

Tableau 4.1 : Teneurs massiques en fer sur filtre et en surface de l'alliage après traitement laser sous air et sous argon.

<i>P (W) ; LR (%)</i>	Fer vaporisé sous argon (% <i>massique</i>)	Fer en surface sous argon (% <i>massique</i>)	Fer en surface sous air (% <i>massique</i>)
7 ; 50	15.8	< <i>lim.</i>	0.67
7 ; 70	16.2	< <i>lim.</i>	—
7 ; 90	12.1	< <i>lim.</i>	—
8.8 ; 50	26.5	< <i>lim.</i>	1.15
8.8 ; 70	14.5	< <i>lim.</i>	0.92
8.8 ; 90	10	< <i>lim.</i>	5.11
10.6 ; 50	21.9	< <i>lim.</i>	2.23
10.6 ; 70	14.6	< <i>lim.</i>	—
10.6 ; 90	9.8	1.24	—
12.4 ; 50	18.8	< <i>lim.</i>	2.04
12.4 ; 70	9.1	< <i>lim.</i>	—
12.4 ; 90	8.8	< <i>lim.</i>	—
14.2 ; 50	—	< <i>lim.</i>	4.28
14.2 ; 70	9.9	0.46	—
14.2 ; 90	10.9	< <i>lim.</i>	—
16 ; 50	9.9	1.87	1.91
16 ; 70	11.1	< <i>lim.</i>	—
16 ; 90	8.7	1.20	—

Pour un taux de recouvrement de 90 % et pour les puissances comprises entre 7 *W* et 16 *W*, la quantité de fer vaporisée est d'environ 10 % *massique*. Il en est de même pour un taux de recouvrement de 70 %, pour les puissances comprises entre 12.4 *W* et 16 *W* et pour un taux de recouvrement de 50 %, pour les puissances de 14.2 *W* et 16 *W*. Ceci correspond à la teneur en fer dans l'alliage 690. Cet élément est donc vaporisé dans les mêmes proportions que dans l'alliage. L'appauvrissement en fer sur les premiers nanomètres n'est donc pas lié à une vaporisation préférentielle. La diminution relative de la teneur en fer peut aussi être expliquée par la diffusion vers la surface et l'augmentation relative de la teneur en chrome sur les premiers nanomètres.

Les traitements à faible puissance (< 14.2 *W*) et faible taux de recouvrement (50 %) montrent un enrichissement des aérosols en fer (jusqu'à 1.5 fois à 2.5 fois la teneur dans l'alliage). Il serait donc vaporisé préférentiellement ou bien la surface serait enrichie en fer à chaque passage du laser puis il serait vaporisé au passage suivant.

Les rapports Cr/Ni_{vap} et les rapports Cr/Ni mesurés en surface des échantillons traités avec le laser nano pulsé sous argon et sous air sont répertoriés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif du rapport Cr/Ni sur filtre et en surface de l'alliage après traitement laser sous argon et sous air.

$P (W) ; LR (\%)$	Cr/Ni vaporisé sous argon	Cr/Ni en surface sous argon	Cr/Ni en surface sous air
7 ; 50	0.52	7.1	9.5
7 ; 70	0.52	5.8	—
7 ; 90	0.64	6.7	—
8.8 ; 50	0.49	4.4	5.4
8.8 ; 70	0.51	7.1	35
8.8 ; 90	0.58	—	4
10.6 ; 50	0.47	1	2.3
10.6 ; 70	0.49	—	—
10.6 ; 90	0.49	6.4	—
12.4 ; 50	0.43	2.5	1.7
12.4 ; 70	0.46	—	—
12.4 ; 90	0.49	3.3	—
14.2 ; 50	—	1.4	1.1
14.2 ; 70	0.41	2.3	—
14.2 ; 90	0.25	1.1	—
16 ; 50	0.57	1.7	1
16 ; 70	0.54	1.8	—
16 ; 90	0.44	1.1	—

Le rapport Cr/Ni_{vap} diffère selon les conditions de traitement. Il reste néanmoins proche de $Cr/Ni_{A690} = 0.5$ qui est le rapport imposé par la composition de l'alliage 690. Or, après traitement laser, les profils de composition chimique ont permis de calculer le rapport Cr/Ni_{max} en extrême-surface et en fonction de différents paramètres du procédé (Chapitre 3.4), ce rapport peut varier de 1 à 35.

Par exemple, quand la puissance est de 8.8 W et le taux de recouvrement de 70 %, le fer en surface est vaporisé : sa teneur est de 14.5 % sur le filtre et il en reste moins de 1 % en surface de l'échantillon traité. Le rapport $Cr/Ni_{vap} = 0.5$ sur le filtre alors que $Cr/Ni_{max} = 35$ en extrême surface.

Deux couples (puissance ; taux de recouvrement) montrent une différence entre le rapport Cr/Ni_{vap} et le rapport Cr/Ni_{A690} :

- (7 W ; 90 %) : $Cr/Ni_{vap} = 0.64$. Cela peut être expliqué soit par la vaporisation préférentielle du chrome par rapport au nickel, soit par l'enrichissement en chrome de la surface traitée. Dans le chapitre 3.1, il a été montré que la puissance de 7 W permettait d'enrichir la surface en chrome par rapport au nickel. La forte répétition des impacts décalés de $12.5\ \mu m$ favoriserait la vaporisation de la surface enrichie en chrome : le chrome qui avait diffusé vers la surface après une impulsion laser serait ensuite vaporisé par l'impulsion suivante.
- (14.2 W ; 90 %) : $Cr/Ni_{vap} = 0.25$. Cela peut être expliqué soit par la vaporisation préférentielle du nickel par rapport au chrome, soit par l'enrichissement en nickel de la surface traitée. Cela est surprenant car dans le chapitre 3.1, il a été montré que la puissance de 14.2 W permettait d'homogénéiser la composition chimique en surface. Peut-être que la répétition d'impacts à cette puissance avec un décalage de $12.5\ \mu m$ permet de vaporiser un peu plus de nickel par rapport au chrome.

4.1.2 Apport de cette étude

Les profils de composition chimique montrent une nette diminution de la quantité du fer en surface de l'alliage après traitement laser et une augmentation de la teneur en fer dans les aérosols est observée lorsque la puissance du laser est inférieure à 14.2 W. L'appauvrissement en fer des premiers nanomètres des surfaces traitées par fusion superficielle par laser serait donc lié à la vaporisation préférentielle de cet élément par rapport au chrome et au nickel dans les conditions de faible puissance (régime de fusion) et faible taux de recouvrement. En revanche, dans les cas où le taux de recouvrement est de 90 % et la puissance est supérieure à 14.2 W (régime d'ablation), la diminution de la teneur en fer en surface n'est apparemment pas liée à sa vaporisation. Ce régime a tendance à homogénéiser la composition chimique en surface, ce qui explique que chaque impact vaporise de l'alliage 690 dont la composition chimique superficielle n'a pas été modifiée par l'impact précédent.

En ce qui concerne les rapports de Cr/Ni_{vap} sur les filtres et ceux observés sur les profils de composition chimique Cr/Ni_{max} , les données ne permettent pas de conclure.

L'enrichissement en chrome aurait alors lieu après l'étape de vaporisation, à l'état liquide ou solide, pendant le refroidissement de la surface et ne serait pas influencé par le fractionnement du nickel par rapport au chrome.

L'enrichissement en chrome des surfaces traitées par fusion superficielle par laser serait donc lié à un phénomène de ségrégation ou de diffusion du chrome pendant la solidification du matériau suite à l'impulsion laser. Il est également probable que l'affinité avec l'oxygène joue un rôle dans la migration du chrome vers la surface. Cela a été observé lors de la comparaison des profils de composition chimique de la surface après traitement sous air et sous argon. La couche d'oxyde est plus épaisse et plus riche en chrome sous air que sous argon (chapitre 3.3).

Pour mieux comprendre l'influence de la puissance sur le fractionnement, il aurait été intéressant d'analyser des filtres ayant récupéré les aérosols de mono impacts mais la quantité de matière vaporisée aurait été bien plus faible et plus difficile à analyser.

4.2 Calculs thermodynamiques

Dans les calculs thermodynamiques suivants, l'alliage 690 a été modélisé par le système ternaire Fe-Cr-Ni. Les éléments d'addition (Al, C, Cu, Mn, Mo, Si, Ti) ne sont pas pris en compte dans ces calculs avec le logiciel de calcul thermodynamique Thermo-Calc® (Andersson, et al., 2002). Il est utilisé avec la base de données TAF-ID (Thermodynamics Advanced Fuels – International Database) (Guéneau, et al., 2015). Ces calculs sont basés sur la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) qui permet d'effectuer des calculs thermodynamiques sur des systèmes polyconstitués à n éléments (Lukas, et al., 2007). Pour des conditions de température, pression et composition données, l'équilibre thermodynamique est calculé par minimisation de l'enthalpie libre du système. Les fonctions d'enthalpie libre des phases sont établies à partir des données thermodynamiques et de diagrammes de phases expérimentales.

Cet outil permet de calculer le chemin de solidification d'un alliage à l'équilibre, c'est-à-dire prédire les fractions et compositions des phases solide, liquide et gazeuse se formant en fonction de la température. Comme cela sera décrit dans le paragraphe 4.2.2, il est aussi possible de rendre compte des phénomènes de ségrégation chimique lors du refroidissement

en utilisant l'algorithme de Gulliver-Scheil (Scheil, 1942). De plus, le milieu ambiant peut être également pris en compte, par exemple pour considérer la formation d'oxydes sous air.

Il est cependant important de rappeler que ces calculs permettent de prédire le comportement du matériau à haute température à l'équilibre thermodynamique. Dans cette étude, les vitesses de refroidissement sont très élevées et l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Une tendance peut tout de même être déduite des résultats de la simulation de la solidification.

4.2.1 Chemin de solidification à l'équilibre

La Figure 4.2 présente l'évolution des fractions molaires des phases à l'équilibre pour une pression de 1 bar. D'après ces calculs, l'alliage est à l'état gazeux à 2840 °C. Il devient totalement liquide à 2827 °C. La température de liquidus est calculée à 1395 °C et la température de solidus en phase cubique à faces centrées à 1392 °C. L'intervalle de température de solidification est donc très étroit ($1395 - 1392 = 3^\circ\text{C}$). Par conséquent, peu de ségrégation est attendue. A 695 °C, la phase cubique à faces centrées se transforme en partie en phase cubique à corps centré riche en chrome et en une autre phase cubique à faces centrées riche en nickel et fer.

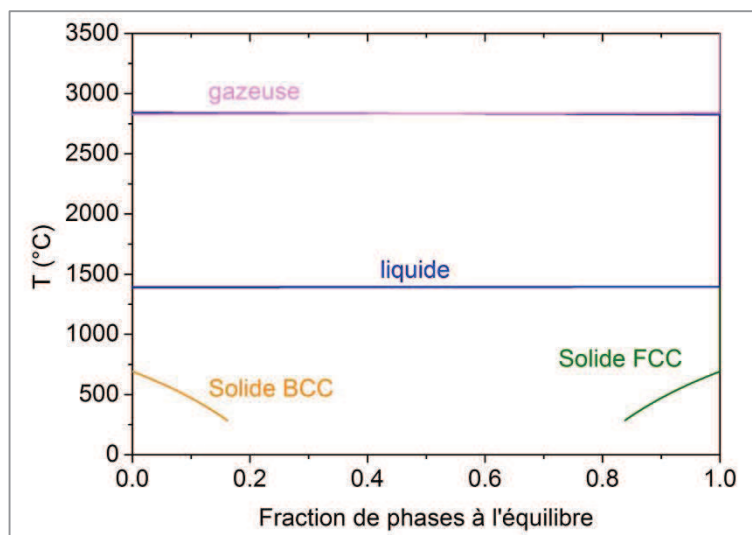


Figure 4.2 : Evolution molaire des phases en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique.

D'après ces calculs, à l'état solide, deux phases peuvent exister dans l'alliage : une phase cubique à faces centrées et une phase cubique à corps centré. La phase solide majoritaire est la phase cubique à faces centrées. Expérimentalement, la phase cubique à corps centré n'est pas observée dans l'alliage ni avant, ni après traitement laser. En effet, la plaque forgée a subi un traitement thermique (chapitre 2.1) avant découpe des échantillons et la diffusion à l'état solide et à basse température est lente et n'a pas lieu après traitement laser. C'est la raison pour laquelle seule la phase cubique à faces centrées est observée.

4.2.2 Chemin de solidification selon le modèle de Gulliver-Scheil

Le logiciel ThermoCalc® permet de calculer le chemin de solidification d'un alliage avec le modèle de Gulliver-Scheil (Figure 4.3). Cet algorithme considère que la diffusion est infiniment rapide dans la phase liquide et lente dans la phase solide. Cela implique qu'à chaque pas de température, la phase solide ne s'homogénéise pas comme dans un calcul à l'équilibre. Par conséquent, à chaque pas de température, une phase solide avec une composition chimique différente se formera. Cela permet de rendre compte des phénomènes de ségrégation chimique lors du refroidissement. Ce type de calcul est couramment utilisé pour prédire les ségrégations chimiques dans les procédés de coulée d'alliages en lingotière. Comme les vitesses de refroidissement impliquées dans les procédés de fusion superficielle par laser sont bien plus grandes, ces calculs permettent seulement de donner des tendances sur les phénomènes de ségrégation chimique entre le liquide et le solide.

La température de liquidus de l'alliage est calculée à 1395 °C et la température de solidus où la phase cubique à faces centrées se forme est prédite à 1383 °C. L'intervalle de température de solidification est donc plus grand ($1395 - 1383 = 12^{\circ}\text{C}$) qu'à l'équilibre (3 °C). La composition chimique de la phase liquide en fonction de la température est alors tracée (Figure 4.4). Lors de la solidification entre 1395 °C et 1383 °C, la phase liquide s'enrichit en chrome (de 30 % à 37 %) et s'appauvrit en nickel (de 60 % à 54 %) et très légèrement en fer (de 10 % à 9 %). Au niveau de la phase cubique à faces centrées, le calcul prédit la même évolution que pour la phase liquide.

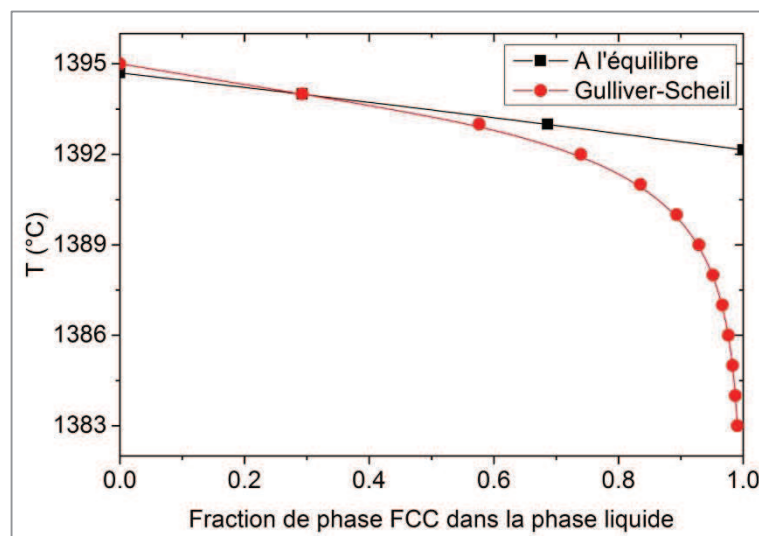


Figure 4.3 : Proportion de phase solide FCC dans la phase liquide selon le modèle de Gulliver-Scheil.

Expérimentalement, la surface s'enrichit en chrome sur les premiers nanomètres et sa teneur atteint environ 40 % puis redescend à 30 % sous la zone enrichie. Par contre, l'influence de la vitesse de solidification n'a pas pu être prise en compte. Cela est d'autant plus important à noter que la limite de solubilité des éléments d'alliage peut augmenter de quatre à cinq ordres de grandeurs lorsque les cinétiques de changement de phase sont très rapides avec une vitesse de déplacement de front supérieure à 1 m/s (Glicksman, 2011).

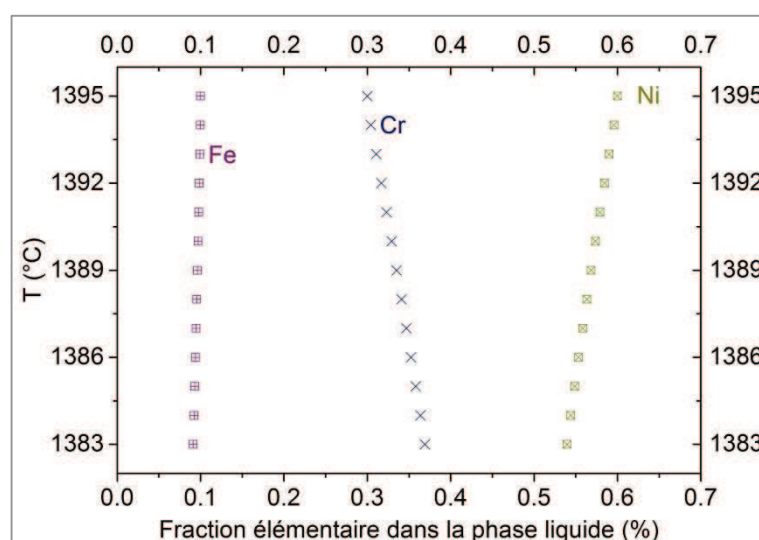


Figure 4.4 : Proportion en chrome, fer et nickel dans la phase liquide selon le modèle de Gulliver-Scheil.

4.2.3 Solidification à l'équilibre sous air

L'influence de l'atmosphère du procédé est étudiée. Dans le calcul, des conditions sur les pressions d'azote (80 % N_2) et d'oxygène (20 % O_2) ont été introduites pour simuler l'atmosphère gazeuse, l'air. Les fractions de phases lors de la solidification sous air sont représentées sur la Figure 4.5

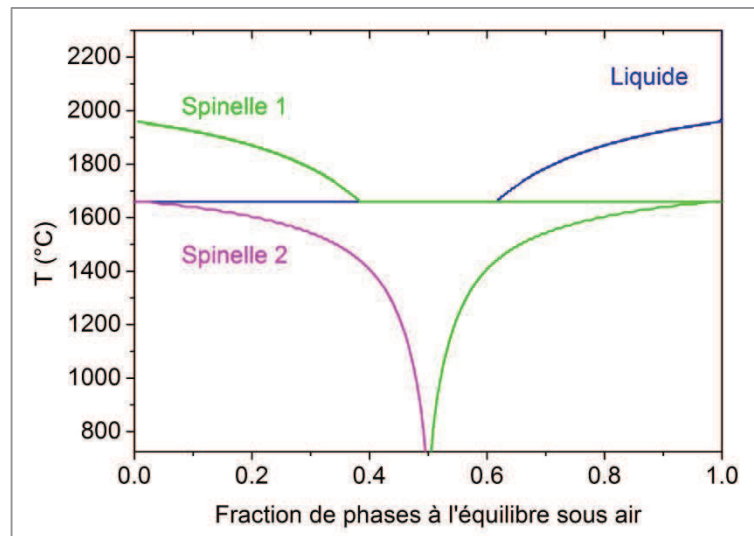


Figure 4.5 : Fractions de phases lors de la solidification sous air.

D'après les calculs, lors du refroidissement sous air, à 1959 °C, le liquide contient 14 % de chrome, 4 % de fer, 28 % de nickel, 54 % d'oxygène et peu d'azote (< 0.01%) puis à 1664°C, le liquide contient 5 % de chrome, 6% de fer, 36% de nickel, 53% d'oxygène et peu d'azote (< 0.01%). Deux phases spinelles se forment. La phase spinelle 1 précipite à 1959 °C. Elle est composée de 28 % de chrome, 1 % de fer, 14 % de nickel et 57 % d'oxygène : $NiCr_2O_4$. La phase spinelle 2 se forme à 1664 °C et est composé de 14 % de chrome, 16 % de fer, 13 % de nickel et 57 % d'oxygène : $(Cr,Fe,Ni)_3O_4$. Les températures de solidus de l'alliage sous air sont plus élevées que lorsque le calcul est effectué sans gaz ambiant. Cela est dû au fait que la température de fusion des phases oxydes est plus élevée que celle de l'alliage métallique. Ces oxydes se condensent en surface de l'échantillon.

La vitesse de solidification rapide laisse penser que la composition de la phase solide à température ambiante correspond à la composition du solidus. En effet, la durée de

solidification étant très courte, la diffusion n'a pas le temps d'avoir lieu et d'homogénéiser la composition chimique en surface.

La teneur en oxygène dans la phase liquide étant de 54 %, il est probable que le maintien du bain liquide suite à une impulsion de 300 *ns* ne laisse pas assez de temps à l'oxygène pour diffuser dans la phase liquide.

4.3 Interactions avec le laser milli pulsé

Le laser utilisé est un laser disque Yb:YAG de longueur d'onde 1.03 μm avec un faisceau de distribution uniforme (« Top Hat ») de diamètre 500 μm et des impulsions de 0.3 *ms* et 0.5 *ms* à une fréquence de 10 *Hz* pour une puissance incidente variant entre 320 *W* et 700 *W* (chapitre 2.3).

L'utilisation d'un laser avec des durées d'interaction plus longues peut aussi apporter des réponses quant à la solidification du matériau après impulsion laser. Aussi, des surfaces d'échantillons en alliage 690 ont été traitées avec des durées d'impulsion plus longues dans le but de comprendre la formation cette couche d'oxyde continue et riche en chrome.

Avec une caméra rapide (30 *kHz*, dans ce cas), il est possible d'observer la dynamique de formation du bain liquide en fonction de la puissance du faisceau laser et de la durée d'impulsion (0.3 *ms* et 0.5 *ms*).

Le traitement de surfaces par laser milli pulsé est réalisé lors du recouvrement des spots laser. Comme en régime nano pulsé, les analyses morphologiques et chimiques de la surface montrent une déformation topographique et un enrichissement en chrome. Ces modifications sont observées en fonction de trois paramètres : le taux de recouvrement (*LR*), la puissance du laser (*P*) et la durée d'une impulsion (*d*).

4.3.1 Etude de mono impacts en régime milli pulsé

4.3.1.1 Formation de mono impacts en régime milli pulsé

Les impacts formés par une impulsion laser milli pulsé ont été filmés en caméra rapide pour mieux décrire l'évolution morphologique de la surface en alliage 690 pendant et après l'impulsion laser. Pour cela, à la surface de deux échantillons, 6 lignes de 6 impacts chacune ont été tracées avec une durée d'impulsion de 0.3 ms et une puissance variant de 320 W à 700 W et 5 lignes de 6 cratères ont été tracées avec une durée d'impulsion de 0.5 ms et une puissance variant de 320 W à 600 W . Les échantillons ont été déplacés manuellement entre chaque impact laser.

Pendant et après l'impulsion laser, une caméra rapide (Photron A5, capteur C-Mos) filme à 30 000 images par seconde. Les images instantanées (Figure 4.6) permettent de distinguer quatre étapes du début de l'impulsion jusqu'à la solidification :

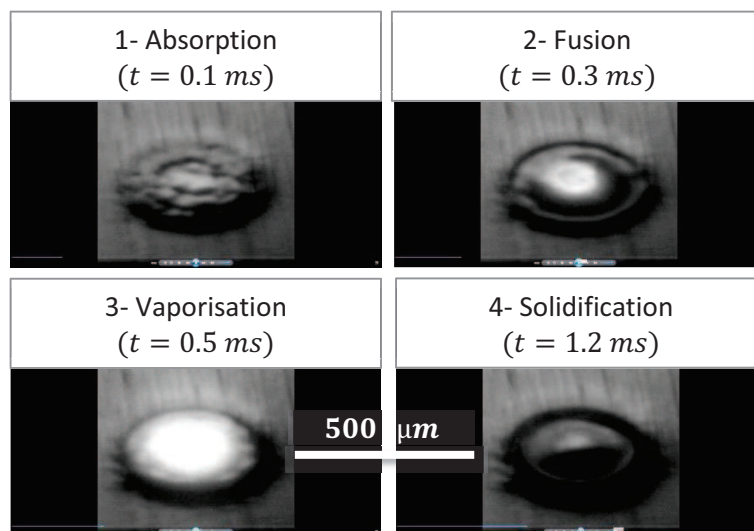


Figure 4.6 : Changements de phases pendant et après l'impulsion laser lorsque la durée d'impulsion est de 0.5 ms et la puissance crête de 600 W .

- 1- L'absorption de l'énergie du faisceau en surface et début de fusion.
- 2- La fusion locale de la surface. Elle est visible lorsque la phase liquide est plus volumineuse que la phase solide. La ligne de base se déplace vers le haut.
- 3- La vaporisation de la matière permet de juger des températures élevées en surface. La zone paraît plus claire car la caméra est saturée en rayonnement. Cette étape n'est

observée que dans le cas où la durée d'impulsion est supérieure à 0.5 ms et la puissance du laser est supérieure à 600 W.

- 4- La solidification est ensuite atteinte lorsque le bain liquide est stabilisé. Le liquide s'est rétracté vers le centre de l'impact, correspondant à la fin de solidification.

La durée de solidification est déterminée en soustrayant le temps auquel la fusion commence au temps auquel la fin de la stabilisation du bain liquide est observée. La rugosité moyenne (Ra) est également mesurée à l'aide du microscope interférométrique. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 4.3 pour une durée d'impulsion de 0.3 ms et dans le Tableau 4.4 pour une durée d'impulsion de 0.5 ms.

Tableau 4.3 : Durée de solidification et rugosité moyenne des mono impacts pour une durée d'impulsion de 0.3 ms.

$P_{crête}$ (W)	Durée de solidification (ms)	Ra (nm)
320	0.428	306
400	0.506	268
500	0.633	739
600	0.750	897
700	0.811	848

Tableau 4.4 : Durée de solidification et rugosité moyenne des mono impacts pour une durée d'impulsion de 500 μ s.

$P_{crête}$ (W)	Durée de solidification (ms)	Ra (nm)
320	0.833	329
400	0.928	508
500	0.955	645
600	1.328	507

Selon les conditions d'éclairement, lorsque la puissance et la durée d'impulsion augmentent, le bain liquide est maintenu plus longtemps et la durée de solidification augmente entre 0.4 ms et 1.3 ms.

La rugosité moyenne augmente avec la puissance et la durée d'impulsion de 300 nm à 850 nm. Plus la température en surface est élevée et plus le bain liquide se solidifie sous forme d'un dôme entouré d'un sillon. Lorsque la vaporisation exerce une pression de recul sur le centre de la zone fondue, pour une durée d'impulsion de 0.5 ms et une puissance crête de 600 W, la rugosité moyenne diminue autour de 500 nm.

Les images 2D des impacts laser réalisés avec une durée d'impulsion de 0.3 ms sont présentées en Annexe 25 et un exemple de mono impact en 3D est représenté en Figure 4.7.

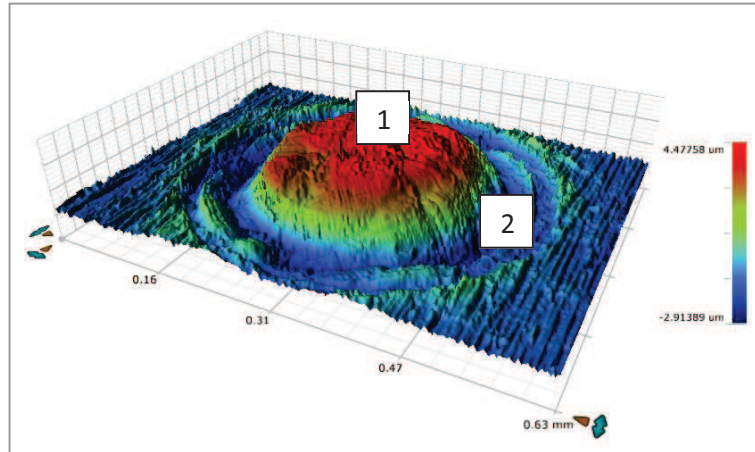


Figure 4.7 : Représentation 3D d'un mono-impact pour une durée d'impulsion de 0.3 ms et une puissance de 600 W .

Pour une puissance de 500 W et 600 W , l'impact est décomposé en plusieurs zones concentriques : une zone centrale (1) et un creusement extérieur (2) :

1. La zone centrale forme un dôme au-dessus de la surface. Sa hauteur est de quelques micromètres. Il provient du déplacement du liquide vers le centre de l'impact lors de la contraction du bain liquide au moment du refroidissement.
2. Le sillon est alors creusé autour de la zone centrale et sa profondeur est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$.

Pour une durée d'impulsion de 0.3 ms et une puissance inférieure de 320 W et 400 W , l'impact est seulement identifiable sous forme d'une zone circulaire rugueuse.

Les dimensions de chaque zone sont mesurées pour chaque puissance et reportées dans le Tableau 4.5. Les erreurs relatives sont de l'ordre du micromètre.

Le diamètre du dôme augmente avec la puissance par impact laser. Sa hauteur est de $4\text{ }\mu\text{m}$ pour des puissances de 500 W et 600 W . Le diamètre du sillon correspond au diamètre du spot laser qui est de $500\text{ }\mu\text{m}$. Sa profondeur est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$. Par conséquent, le liquide se déplace vers le centre de l'impact et forme le dôme. Il n'y a pas de pression de vapeur exercée comme lors de l'interaction avec le laser nano pulsé lorsque les puissances sont inférieures à

600 W et la durée d'impulsion égale à 0.3 ms . Par contre, l'effet de la pression de vapeur est observé à $P = 700 W$ et avec des durées d'impulsion de 0.5 ms , avec la formation d'un cratère central de 1.5 μm de profondeur et 66 μm de diamètre (Annexe 25).

Tableau 4.5 : Dimensions d'un mono impact pour une durée d'impulsion de 0.3 ms .

$P_{crête} (W)$	Diamètre dôme (μm)	Hauteur dôme (μm)	Diamètre sillon (μm)	Profondeur sillon (μm)
320	231	—	464	—
400	149	—	437	—
500	235	4.25	440	1.22
600	254	4.13	473	1.35
700	333	1.88	484	0.82

Les images 2D des impacts laser réalisés avec une durée d'impulsion de 0.5 ms sont en Annexe 26. Un exemple de mono impact en 3D est représenté en Figure 4.8.

Pour une durée d'impulsion de 0.5 ms et différentes puissances (Tableau 4.6), l'impact est également décomposé en plusieurs zones concentriques : une zone centrale (2) creusée en son centre (1) et un sillon (3) :

1. Le cratère au centre du dôme. Sa formation au milieu de ce dôme est observée lorsque la durée d'une impulsion est de 0.3 ms et la puissance est supérieure à 700 W et lorsque la durée d'une impulsion est de 0.5 ms . Les vidéos montrent une vaporisation du métal dans ces régimes. Sa profondeur atteint 1.5 μm .
2. Le dôme au-dessus de la surface. Sa hauteur est de quelques micromètres.
3. Le sillon se forme autour du dôme et sa profondeur est inférieure à 1 μm .

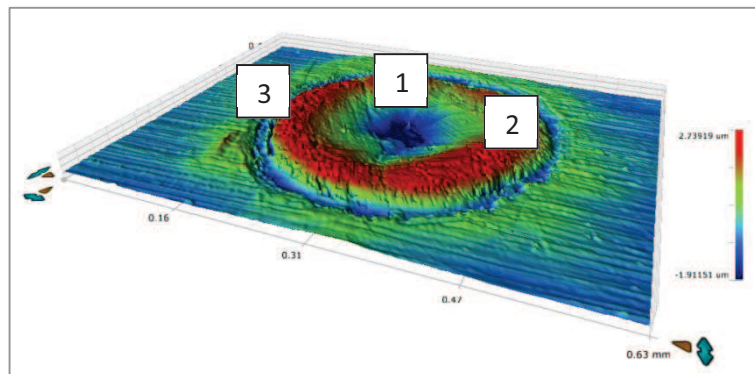


Figure 4.8 : Représentation 3D d'un mono-impact pour une durée d'impulsion de 0.5 ms et une puissance de 600 W .

Tableau 4.6 : Dimensions d'un mono impact pour une durée d'impulsion de 0.5 ms.

$P_{cr\grave{e}te}$	Diamètre cratère (μm)	Profondeur cratère (μm)	Diamètre dôme (μm)	Hauteur dôme (μm)	Diamètre sillon (μm)	Profondeur sillon (μm)
320	167	0.43	293	1.65	359	0.21
400	230	1.58	362	1.66	422	0.8
500	310	1.05	402	2.40	474	0.47
600	194	1.34	338	0.10	406	0.44

Pour conclure, l'analyse morphologique des impacts formés par laser milli pulsé couplée aux images prises par la caméra rapide a permis de montrer que la dynamique de la solidification (de l'extérieur vers l'intérieur des cratères) étaient le moteur principal de formation de la géométrie de l'impact, sans doute favorisée par l'utilisation d'un éclairage laser uniforme impliquant de forts gradients thermiques. Par ailleurs, les images prises par la caméra rapide n'ont pas révélé de mouvements de convection apparents pendant les impulsions de 0.3 ms et 0.5 ms.

4.3.1.2 Analyse microstructurale de mono impacts

Tous les impacts présentent une zone centrale, une zone périphérique fondue et une zone éclairée (Annexe 27). Le diamètre de ces zones varie en fonction de la puissance comme pour les traitements avec le laser nano pulsé (chapitre 3.1) mais aussi en fonction de la durée de l'impulsion comme représenté sur la Figure 4.9.

Pour une durée d'impulsion de 0.3 ms, le diamètre de la zone fondue est inférieur au diamètre du faisceau laser malgré la répartition d'énergie quasi-uniforme. L'énergie est trop faible sur les bords du faisceau pour fondre la totalité de la zone éclairée. En revanche, pour une durée d'impulsion de 0.5 ms, le diamètre extérieur de l'impact est plus grand que le diamètre du spot laser car la diffusion radiale a permis de chauffer une zone plus grande que la zone fondue. Cela est dû à l'allongement du temps de maintien du bain liquide. En fonction de la puissance délivrée, le bain liquide est maintenu plus longtemps (Tableau 4.3 et Tableau 4.4).

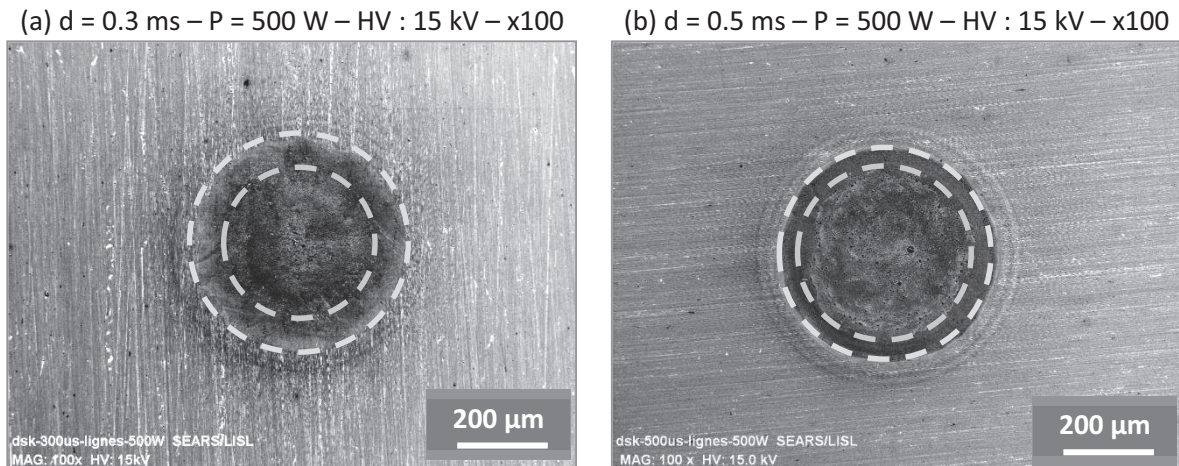


Figure 4.9 : Représentation d'impacts laser et leurs zones 1 et 2 concentriques pour une puissance de 400 W et une durée d'impulsion de (a) 0.3 ms et (b) 0.5 ms.

Les observations microstructurales (Figure 4.10) à plus forts grossissements de la zone centrale formée lors de l'interaction avec le laser milli pulsé (0.3 ms et 0.5 ms) permettent de distinguer des plans de glissement, des gouttes circulaires, des précipités rectangulaires et des cristaux tétraédriques et octaédriques.

Les plans de glissement (Figure 4.10 a) témoignent du choc thermomécanique subi par la surface pendant le traitement (Lim, et al., 2000). Ils sont aussi bien visibles au centre que sur les bords de l'impact, en régime milli pulsé comme en régime nano pulsé (chapitre 3.1.1).

Des gouttes micrométriques (Figure 4.10 b) sont observées en surface. Il est difficile de savoir si elles sont dues à la retombée de métal liquide ou si elles sont emprisonnées dans la couche d'oxyde. Les analyses EDS montrent que ces micros gouttelettes sont riches en éléments minoritaires contenus dans l'alliage comme l'aluminium et le titane.

En mode composition, les précipités rectangulaires (Figure 4.10 c) sont visibles lorsque la puissance est inférieure à 600 W pour une durée d'impulsion de 0.3 ms et une puissance inférieure à 400 W pour une durée d'impulsion de 0.5 ms. Les analyses EDS montrent que ces précipités se révèlent riches en titane malgré la fusion de la surface. Cela signifie que les températures atteintes ne sont pas suffisantes ($< 3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) pour homogénéiser les précipités avec la matrice.

Autour des gouttes et sur les plans de glissement, des tétraèdres et des octaèdres (Figure 4.10 d) semblent croître au-dessus de la surface. Il est difficile de dire si ces cristaux sont liés à la croissance d'oxydes ou à la recristallisation du métal fondu. Leur composition est difficile à déterminer car leur taille est trop petite pour les distinguer dans la matrice avec le détecteur EDS. D'après Cui et al., leur croissance équiaxe montre une vitesse de solidification élevée. De plus, la surface traitée par fusion laser milli pulsé se solidifie plus vite qu'elle ne s'oxyde (Cui, et al., 2008). Ces géométries sont donc plutôt liées à la recristallisation du métal fondu.

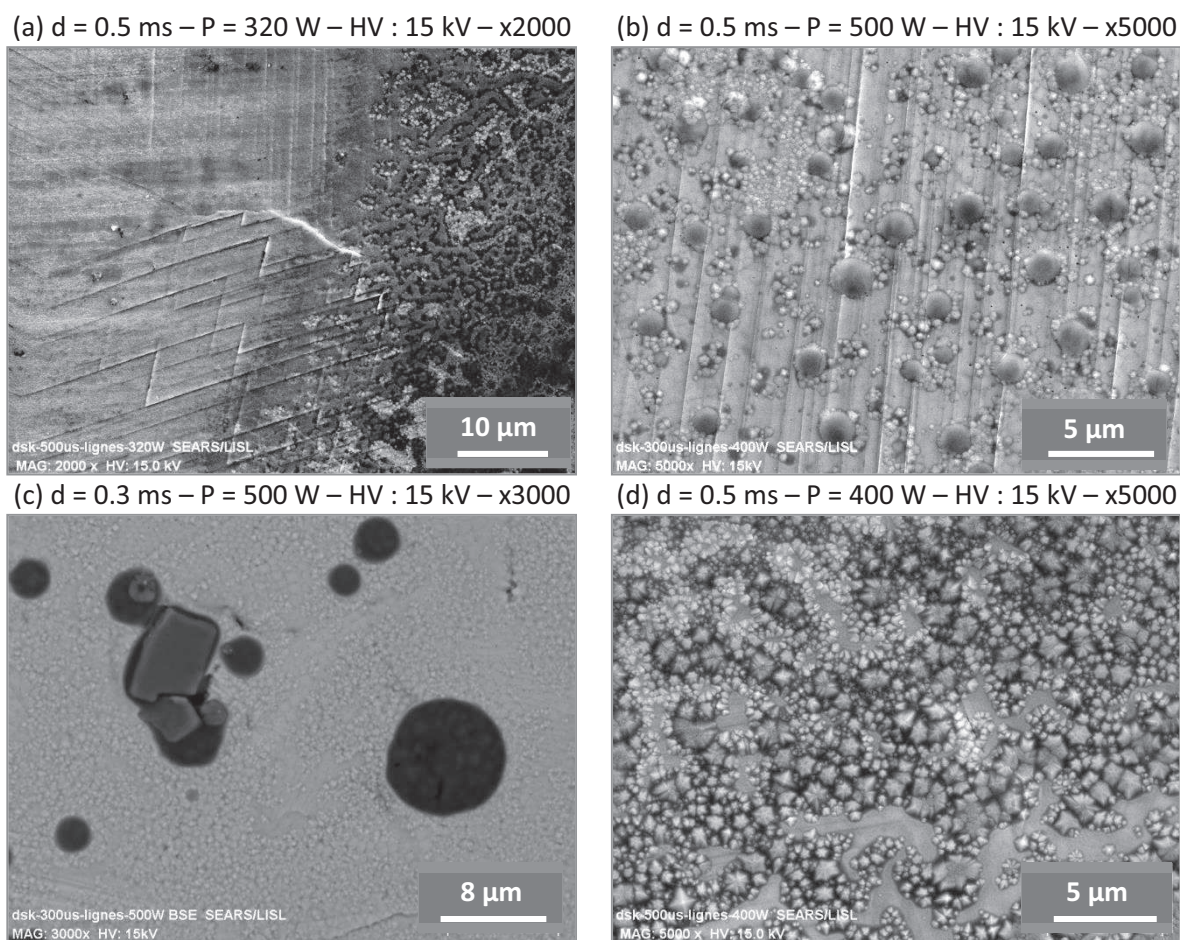


Figure 4.10 : Observations microstructurales des (a) plans de glissement, (b) gouttes circulaires, (c) précipités rectangulaires et (d) cristaux tétraédriques et octaédriques.

4.3.2 Traitements de fusion superficielle par laser avec des durées d'impulsion de 0.3 ms et 0.5 ms

Des surfaces d'échantillons en alliage 690 ont été traitées avec le laser milli pulsé afin d'observer l'influence de la puissance et du taux de recouvrement sur l'enrichissement en chrome. La durée d'impulsion est de 0.3 ms ou 0.5 ms. La puissance varie entre

320 W et 700 W. le taux de recouvrement est choisi égal à 10%, 50%, 70%. Les paramètres sont rassemblés dans le Tableau 2.11.

4.3.2.1 Analyse morphologique et microstructurale de surfaces traitées au laser milli pulsé

La géométrie 2D des surfaces (Annexe 28) et l'analyse des paramètres de surface permettent de mieux qualifier les modifications topographiques induites par le traitement laser. Par exemple, sur la Figure 4.11 sont représentées deux topographies de surfaces différentes induites par traitement de surface par fusion superficielle par laser milli pulsé.

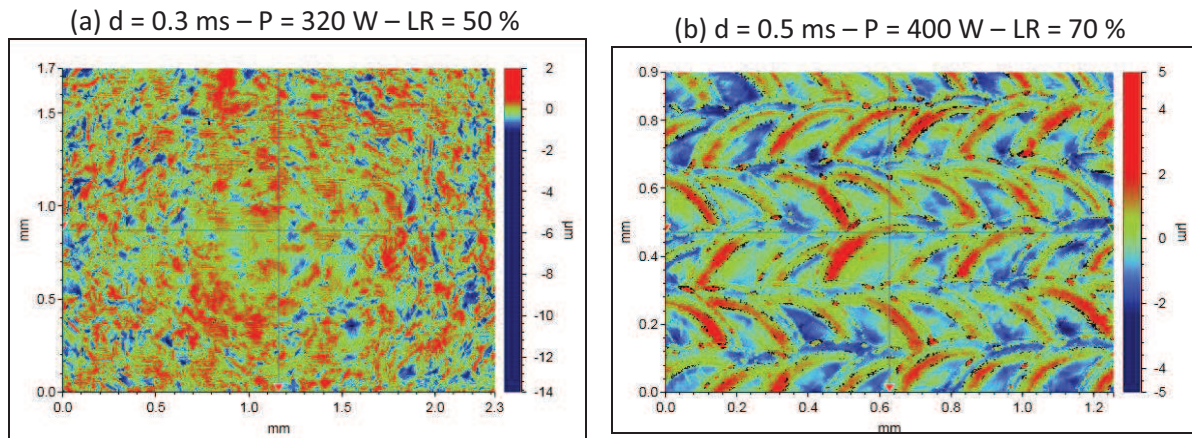


Figure 4.11 : Mesures de rugosité de la surface pour (a) $P_{\text{crête}} = 320 \text{ W}$, $dp = 0.3 \text{ ms}$ et $LR = 50 \%$ et (b) $P_{\text{crête}} = 400 \text{ W}$, $dp = 0.5 \text{ ms}$ et $LR = 70 \%$.

Lorsque le taux de recouvrement est de 50 % et la puissance crête est de 320 W, la surface semble lisse et il est difficile de distinguer les impacts laser. Lorsque le taux de recouvrement est de 70 % et l'énergie laser absorbée est plus grande ($P (400 \text{ W}) \times t (0.5 \text{ ms})$), les contours des impacts sont visibles. Dans le cas des recouvrements d'impacts de durée d'impulsion égale à 0.5 ms, une structuration sous forme de couronnes est due à la pression de recul. En fait, le cratère central est profond sur 1 μm et laisse le dôme former une couronne autour de lui et se déplacer davantage vers le haut par la pression de recul.

La rugosité moyenne de surfaces traitées par laser milli pulsé augmente avec la puissance et le taux de recouvrement (Tableau 4.7). La superposition de deux impacts peut aussi bien lisser la surface que créer des reliefs importants sachant que la hauteur du dôme, la profondeur du

cratère et la profondeur du sillon sont dépendantes de la puissance et de la durée d'impulsion comme montré dans le chapitre 4.3.1.1.

Tableau 4.7 : Rugosité des surfaces traitées au laser milli pulsé.

Durée d'impulsion (μs)	$P_{crête}$ (W)	P_{moy} (W)	LR (%)	Ra (nm)
300	320	0.96	10	203
300	320	0.96	50	373
300	600	1.8	10	643
300	600	1.8	70	787
500	400	2.0	70	759

Les échantillons sont ensuite observés au microscope électronique à balayage (Annexe 29). Les surfaces sont très inhomogènes et les rayures de polissage sont encore visibles pour un taux de recouvrement de 10 % et une puissance de 320 W et de 600 W et pour un taux de recouvrement de 50 % et une puissance de 320 W. Chaque surface présente une morphologie différente au centre et au bord des impacts en fonction de la puissance et du taux de recouvrement.

Pour une durée d'impulsion de 0.3 ms et une puissance de 320 W, deux taux de recouvrement ont été choisis : 10 % et 50 %. Les surfaces sont très inhomogènes et les plans de glissement sont encore visibles. Lorsque le taux de recouvrement est de 10 %, le centre de chacun des impacts est fissuré (Figure 4.12 a). Le recouvrement de 50 % à 320 W et 0.3 ms a permis d'annuler la fissuration au centre des impacts. De plus, ce traitement a engendré une recristallisation sur les plans de glissement (Figure 4.12 b).

Pour une durée d'impulsion de 0.3 ms et une puissance de 600 W, deux taux de recouvrement ont été choisis : 10 % et 70 %. Les surfaces sont très hétérogènes. Lorsque le taux de recouvrement est de 10 %, les impacts se recouvrent peu.

La présence de fissures témoigne d'une sollicitation mécanique en raison de forts gradients thermiques en surface. Ces défauts nuisent à la continuité de la couche d'oxyde et sont plus présents sur les surfaces traitées par laser milli pulsé que sur les surfaces traitées par laser nano pulsé. Lorsque la puissance est égale à 320 W, l'augmentation du taux de recouvrement de 10 % à 50 % diminue le nombre de fissures au centre de l'impact, peut-être en diminuant les gradients thermiques au refroidissement.

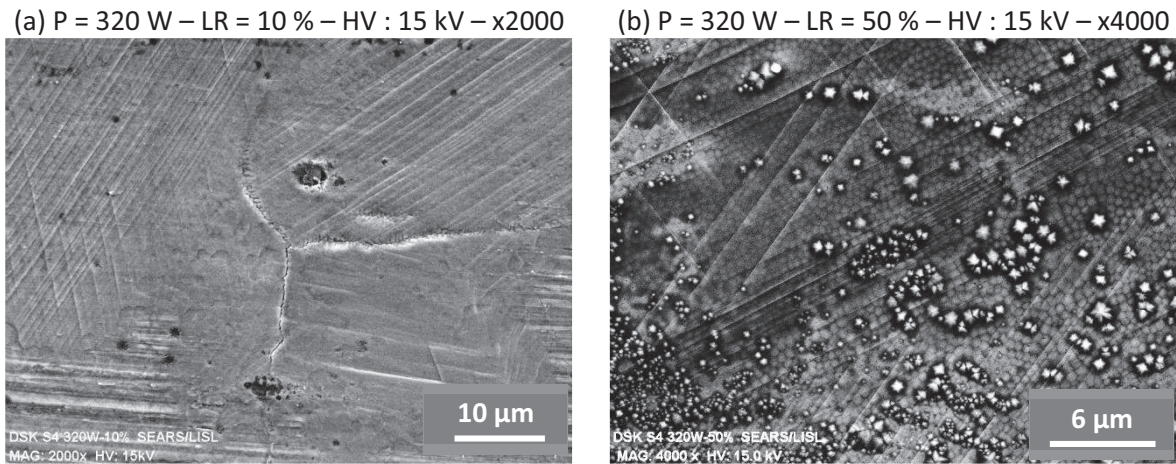


Figure 4.12 : Observations microstructurales de centres d'impacts pour $dp = 300\text{ }\mu\text{s}$ et $P_{\text{crête}} = 320\text{ W}$.

Les observations à plus fort grandissement (Figure 4.13 a) montrent que le centre de chacun des impacts présente des plans de glissement avec des gouttes et de la recristallisation de tétraèdres et octaèdres. Les plans de glissement ne sont plus visibles pour un recouvrement de 70 % à 600 W et 0.3 ms (Figure 4.13 b). Des gouttes sont retombées sur le bord des impacts.

Lorsque la puissance crête est égale à 600 W, l'augmentation du taux de recouvrement de 10 % à 70 % augmente la hauteur de la couronne. Ces couronnes sont fissurées en raison de forts gradients thermiques lors de la solidification. Afin de savoir si les fissures sont superficielles, au niveau de la couche d'oxyde ou en-dessous, dans la matrice métallique, une étude approfondie de la couronne formée dans ces conditions suit.

Lorsque le taux de recouvrement est inférieur à 50 %, la composition chimique semble homogène en mode composition à faible grandissement. En revanche, lorsque le taux de recouvrement est de 70 %, plus de contrastes apparaissent en surface. A taux de recouvrement équivalent (70 %), les surfaces traitées avec $P_{\text{crête}} = 600\text{ W} - dp = 0.3\text{ ms}$ et $P_{\text{crête}} = 400\text{ W} - dp = 0.5\text{ ms}$, donc à énergie par impulsion similaire (0.18 J contre 0.2 J) présentent des morphologies très similaires. Ce type de surface est observé en coupe et analysée par spectrométrie des électrons Auger dans le chapitre 4.3.2.2.

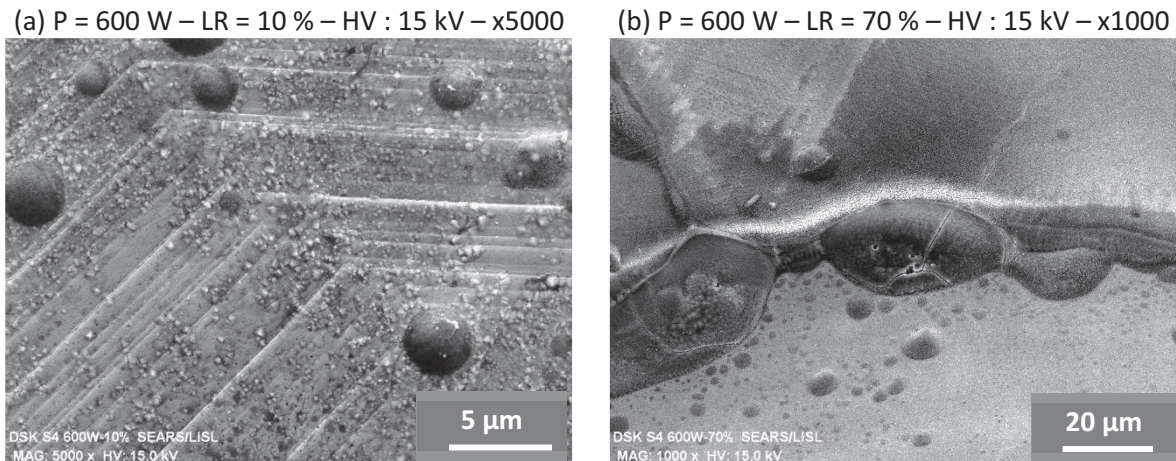


Figure 4.13 : Observations microstructurales de centres d'impacts pour une durée d'impulsion de 300 µs et une puissance de 600 W.

4.3.2.2 Etude en coupe d'une surface traitée par laser millisécondé

La surface de l'échantillon ($dp = 0.5 \text{ ms} - P_{\text{crête}} = 400 \text{ W} - LR = 70 \%$) est donc observée au MEB FEG avec des détecteurs InLens et QBSD en vue de dessus et en coupe. L'analyse de la microstructure de la couronne est illustrée sur la Figure 4.14 et la Figure 4.17.

L'observation en mode composition (Figure 4.13 b et Figure 4.14 a) indique une composition chimique inhomogène. L'impact laser apparaît en gris clair et la couronne apparaît en gris foncé. Les analyses EDS montrent une composition riche en chrome et en oxygène. Sur cette couronne, des précipités sphériques blancs, difficiles à analyser en vue de dessus, sont présents.

Les fissures traversent la couronne de la surface vers le cœur de l'alliage sur plusieurs micromètres d'après les observations en coupe transverse (Figure 4.14 b). Ces fissures témoignent de la fragilité mécanique de la couche d'oxyde formée en raison de forts gradients thermiques (Lim, et al., 2000).

Au milieu de la couronne vue en coupe (Figure 4.14 c et d), des dendrites de petites tailles ($DAS = 0.1 \text{ µm}$) croissent vers la surface et emprisonnent des précipités sphériques blancs. Au bord (Figure 4.14 d), la croissance de cellules témoigne d'une solidification plus rapide (Cui, et al., 2008). Cela explique la fissuration de la couronne entre ces deux zones qui auraient

refroidi à différentes vitesses. En effet, le bord de la couronne présente une solidification colonnaire plus orientée et le centre une structure dendritique désorganisée. Cela témoigne des forts gradients thermiques subis pendant la solidification de l'alliage après une impulsion longue (0.5 ms). Malgré la distribution homogène de l'énergie laser, la surface impactée par le laser ne s'est pas solidifiée de manière homogène. De plus, malgré des cinétiques de changement d'état plus lentes, car le bain liquide est maintenu plus longtemps, les surfaces traitées par laser milli pulsé sont plus fissurées que les surfaces traitées par laser nano pulsé.

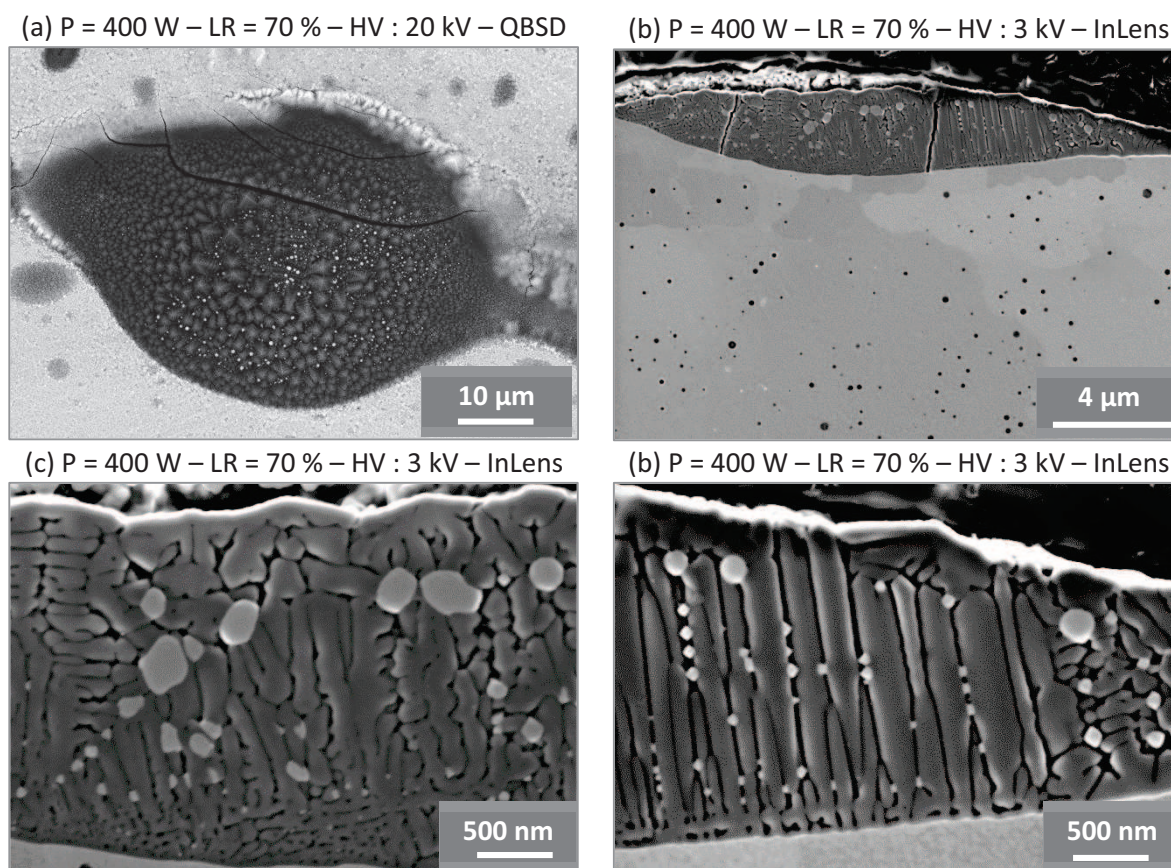


Figure 4.14 : Observations microstructurales en mode composition d'une couronne (a) en vue de dessus et (b, c et d) en coupe transverse.

Les précipités sphériques blancs emprisonnés sont nanométriques et l'analyse AES montre une forte teneur en chrome, fer et titane oxydés. Malgré le contraste chimique observé au MEB en mode composition, l'analyse par spectrométrie des électrons Auger (Annexe 30) montre peu de différence entre la composition chimique du centre de l'impact et de la couronne. Seul de l'aluminium est détecté sur la couronne analysée et des précipités sphériques blancs nanométriques sont distingués (Annexe 31).

L'analyse des électrons Auger en profondeur ont permis de tracer un profil de composition chimique de la couronne par érosion (Figure 4.15). Ces analyses montrent une couche d'oxyde riche en chrome en surface puis l'apparition du nickel après disparition de l'oxygène. Le rapport $Cr/Ni_{max} = 25$ montre un fort enrichissement en chrome, et un appauvrissement en nickel. Les teneurs en fer et en nickel en extrême-surface sont inférieures à 5 % atomique.

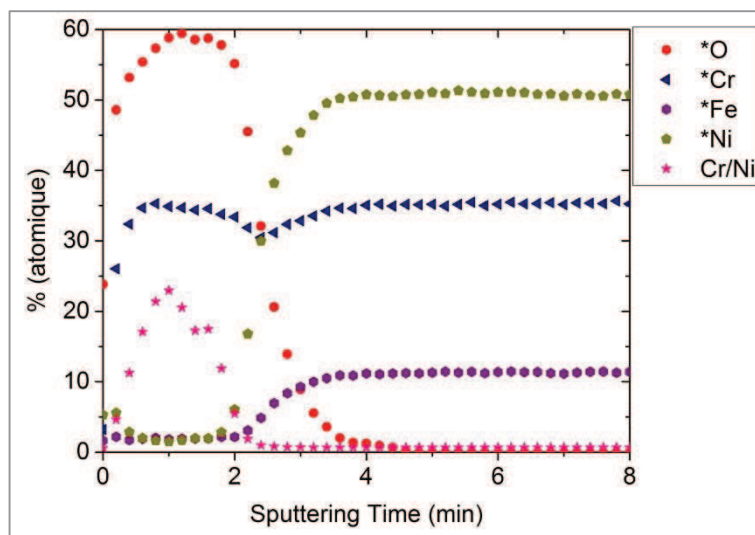


Figure 4.15 : Profil de composition par analyse des électrons Auger de la surface vers le cœur.

La répartition des éléments analysés par AES en coupe (Figure 4.16) vient confirmer cet enrichissement en chrome de la couche d'oxyde formée au niveau de la couronne. Des éléments minoritaires comme l'aluminium, le silicium et le titane sont détectés. Enfin, le fer et le nickel sont presque absents dans la couche d'oxyde ce qui témoigne d'un fort enrichissement en chrome au niveau de la couronne oxydée. Compte tenu des teneurs en chrome et en oxygène (Annexe 31), cela correspond au Cr_2O_3 .

Les analyses par spectrométrie des électrons Auger montrent une composition chimique superficielle globalement inhomogène mais une composition homogène de la couronne principalement composée de Cr_2O_3 . La présence de précipités de chrome métallique et des billes riches en aluminium ou en titane montre une diffusion des éléments minoritaires. Le fer et le nickel sont peu présents sur les premiers nanomètres. Plusieurs hypothèses peuvent étayer cette observation :

- Soit ils ont été vaporisés préférentiellement comme démontré pour le fer dans le chapitre 4.1,
- soit le chrome a diffusé vers la surface en contact avec l'oxygène de l'air pour s'oxyder à l'état solide,
- soit le chrome est ségrégé dans la phase liquide et la couronne s'est solidifiée en dernier.

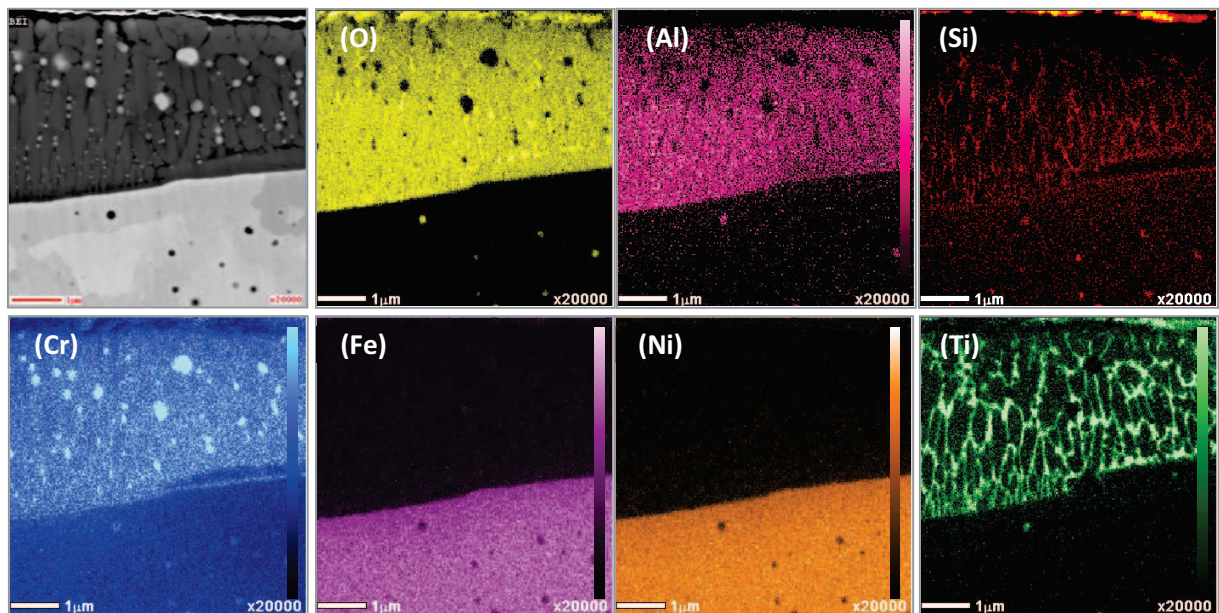


Figure 4.16 : Analyse Auger des éléments dans la couronne pour $dp = 500 \mu s$ –
 $P_{c\grave{r}\acute{e}te} = 400 W - LR = 70 \%$

La couronne formée par traitement laser milli pulsé est aussi analysée par EBSD (Figure 4.17) dans le but d'observer sa structure de solidification. L'observation des grains en extrême-surface montre un affinement des grains (de $0.5 \mu m$ à $1 \mu m$) de la couronne après traitement laser. Cela peut être dû à une vitesse de solidification élevée (plusieurs milliers de Kelvin par seconde) (Reinhart, 2006).

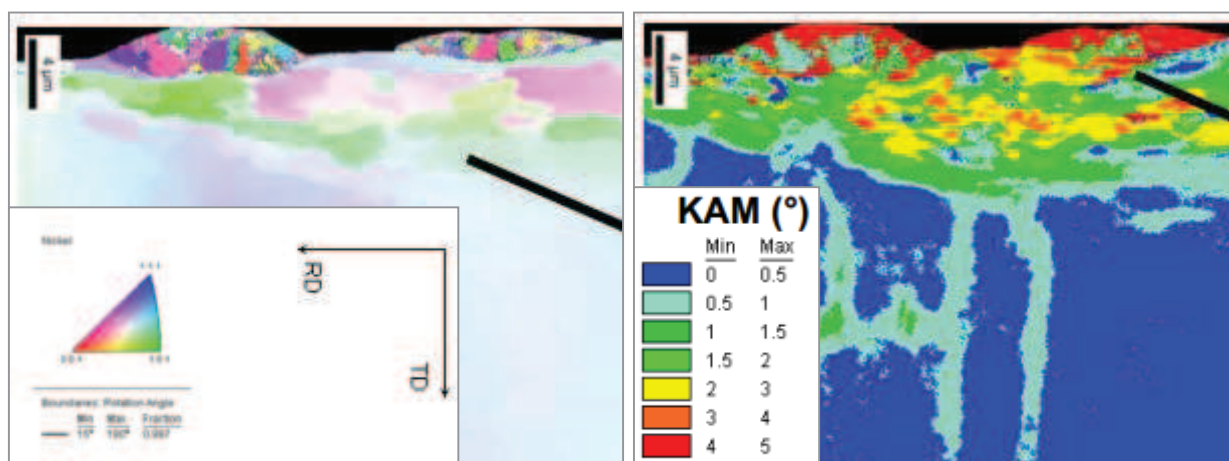


Figure 4.17 : Analyse de l'affinement des grains dans la couronne et la désorientation de ces grains.

Les grains dans la couronne sont plus grands au contact de l'alliage jusqu'à apparaître submicroniques en extrême-surface en raison de forts gradients thermiques sur quelques micromètres. Sous la couronne, la surface n'est pas affectée chimiquement mais thermiquement seulement. Le cliché de désorientation ne montre pas d'orientation préférentielle mais montre un grain (en bleu) avec quelques désorientations sous la zone affectée thermiquement.

4.3.2.3 Analyse chimique moyenne des surfaces traitées par fusion superficielle par laser milli pulsé

Les profils de composition chimique en fonction de la profondeur sont tracés pour toutes les surfaces analysées après traitement par laser milli pulsé (Annexe 32). Sur tous ces spectres, l'oxygène est présent en surface jusqu'à 60 % *massique*, le chrome atteint 40 % *massique* en extrême-surface et jusqu'à 60 % *massique* sur les cinquante premiers nanomètres. La surface est appauvrie en nickel sur les premiers nanomètres. La Figure 4.18 représente les profils de concentration des éléments majoritaires dans l'alliage (chrome, fer et nickel) et de l'oxygène pour un traitement laser avec une durée d'impulsion de 0.5 ms, une puissance de 400 W et un taux de recouvrement de 70 %.

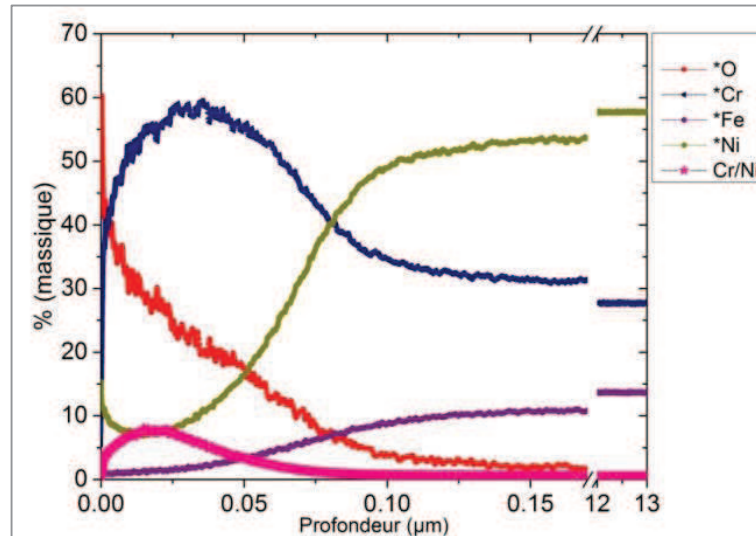


Figure 4.18 : Profils de concentration en éléments majoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec $dp = 500 \mu s$, $P_{crête} = 400 W$ et $LR = 70 \%$.

La teneur en nickel est inférieure à 10 % massique en extrême-surface. L'enrichissement en chrome est perceptible sur les 20 à 100 premiers nanomètres. Le fer est peu présent en surface ($< 1 \%$), voire inexistant. La teneur maximum atteinte en oxygène en surface est de 60 % massique jusqu'à disparaître à partir d'une profondeur égale à 100 nm. L'épaisseur de la couche d'oxyde correspond à la profondeur à laquelle la concentration en oxygène atteint $\frac{60 \%}{3} = 20 \%$ soit environ 50 nm. En extrême-surface, le rapport Cr/Ni est 16 fois plus important qu'à cœur (8 contre 0.5).

Le rapport Cr/Ni est tracé pour toutes les analyses SDL des surfaces traitées avec le laser millipulsé en fonction de la profondeur (Figure 4.19).

Les courbes montrent un enrichissement en chrome par rapport au nickel en extrême-surface puis le rapport Cr/Ni atteint la valeur de l'alliage ($Cr/Ni_{max} = 0.5$). Pour les traitements à 320 W et à 600 W avec un taux de recouvrement de 10 %, l'enrichissement en chrome est plus faible ($Cr/Ni_{max} = 2$). Pour une puissance de 320 W et un taux de recouvrement de 50 %, le rapport $Cr/Ni_{max} = 4$. Pour un taux de recouvrement de 70 % le rapport $Cr/Ni_{max} = 8$ est maximal.

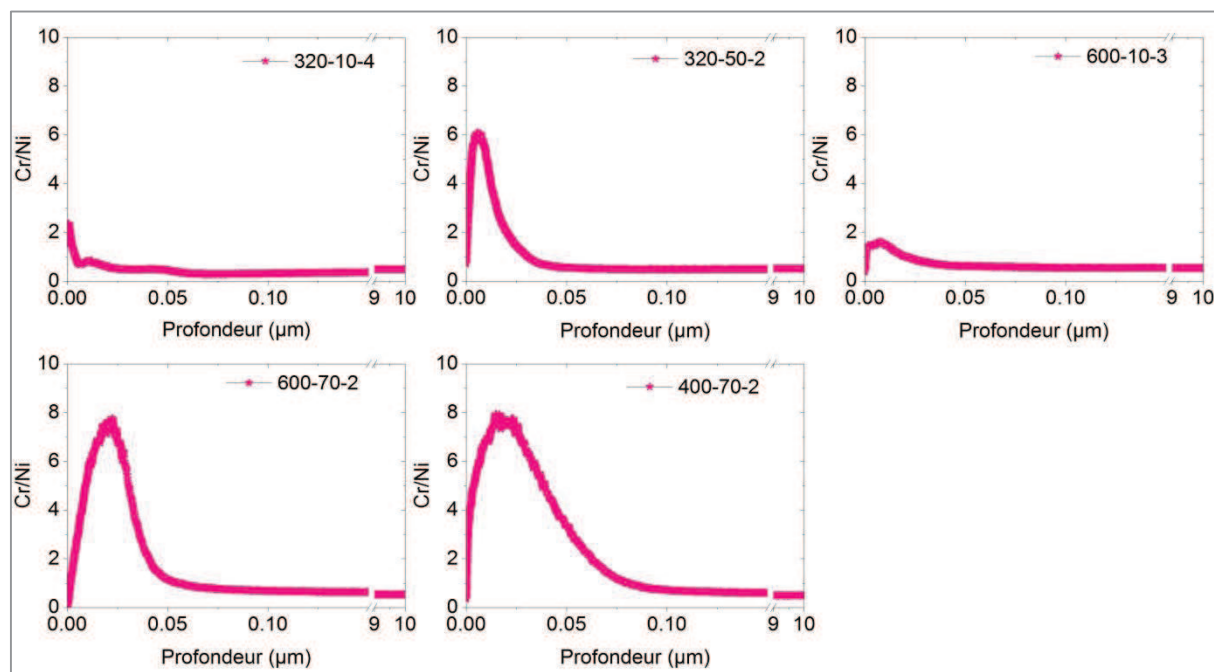


Figure 4.19 : Profils Cr/Ni des échantillons traités au laser milli pulsé avec une durée d'impulsion de 320 μs et 500 μs .

Les rapports Cr/Ni_{max} et les épaisseurs d'oxyde sont moyennés et reportés dans le Tableau 4.8. Après traitement par laser milli pulsé, les épaisseurs de couches d'oxyde sont comprises entre 14 nm et 45 nm , l'épaisseur augmentant avec la durée d'impulsion. Le rapport Cr/Ni est difficile à relier à la puissance. Cependant, dans le cas de traitements avec une durée d'impulsion de 0.3 ms , ce rapport augmente avec le taux de recouvrement. Il est plus important lorsque la puissance est de 400 W et la durée d'impulsion de 0.5 ms , il atteint un maximum : $Cr/Ni_{max} = 8$. En ce qui concerne l'épaisseur de la couche d'oxyde, elle semble diminuer avec la puissance pour une durée d'impulsion de 0.3 ms .

Tableau 4.8 : Propriétés des surfaces traitées par laser milli pulsé.

Durée d'impulsion (ms)	$P_{crête}$ (W)	LR (%)	Ra (nm)	Cr/Ni_{max}	Epaisseur de la couche d'oxyde (nm)
0.3	320	10	203	2.1	30
0.3	320	50	373	4	37
0.3	600	10	643	1.8	14
0.3	600	70	787	5.6	23
0.5	400	70	759	8	45

Les rapports $Cr/Ni_{\max}$ atteints en surface d'échantillons traités avec le laser milli pulsé sont moins importants que ceux obtenus avec le laser nano pulsé. Les cinétiques de changement de phase ont sûrement une influence sur la composition chimique de l'extrême-surface. En effet, un facteur 10 est observé entre les épaisseurs obtenues par traitement de laser nano pulsé et milli pulsé. Ainsi, le maintien plus long du bain liquide permet d'augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde. La diffusion de l'oxygène dans le bain liquide puis en phase solide serait donc favorisée par un cycle thermique plus long.

La Figure 4.20 représente les profils de concentration des éléments minoritaire pour un traitement laser avec une durée d'impulsion de 0.5 ms, une puissance de 400 W et un taux de recouvrement de 70 %.

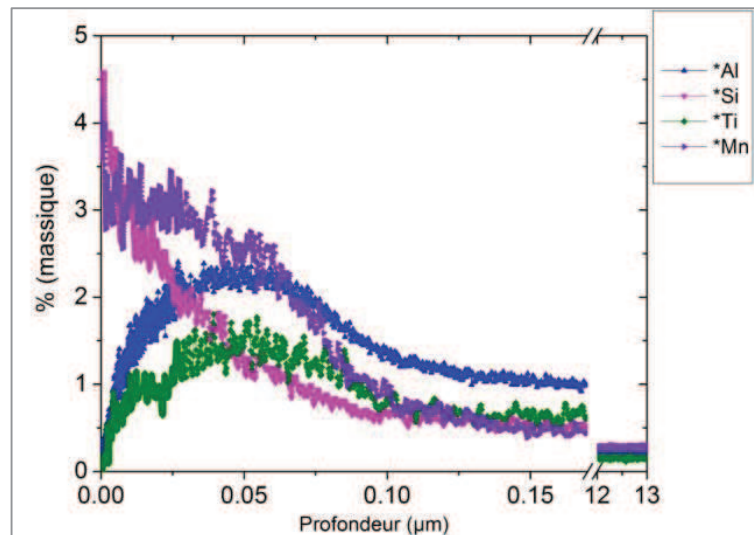


Figure 4.20 : Profils de concentration en éléments minoritaires en fonction de la profondeur pour un traitement laser avec $dp = 500 \mu s$, $P_{\text{crête}} = 400 W$ et $LR = 70 \%$.

La teneur en éléments minoritaires (Al, Mn, Si, Ti) est du même ordre de grandeur que celle observée sur les surfaces traitées par laser nano pulsé ($< 5 \%$).

4.3.3 Conclusion intermédiaire

Les analyses des surfaces traitées par laser milli pulsé montrent que la rugosité augmente avec la puissance, le taux de recouvrement et la durée d'impulsion, comme pour les traitements de surface avec le laser nano pulsé.

L'évolution morphologique des impacts est directement liée à la présence ou non de pression de recul exercée par vaporisation en centre d'impact ; condition obtenue lorsque la puissance du laser est supérieure à 600 W ou la durée d'impulsion supérieure à 0.5 ms. L'apparition de cette vaporisation entraîne la formation d'un anneau surélevé (couronne) également observé sur les traitements avec recouvrement. Du métal liquide est aussi éjecté en régime milli pulsé puisque des gouttes se sont recondensées à la surface de l'impact.

Le recouvrement des impacts augmente la rugosité en surface comme pour les traitements avec le laser nano pulsé. Les rugosités moyennes sont tout de même plus élevées lors de traitements avec le laser milli pulsé (de l'ordre du micromètre) que lors de traitements avec le laser nano pulsé (de l'ordre de la centaine de nanomètre) en raison d'une géométrie de mono impact différente. Le recouvrement des impacts permet aussi de diminuer le nombre de fissures au centre des impacts. Mais les surfaces traitées avec le laser milli pulsé sont plus fissurées que les surfaces traitées au laser nano pulsé.

En effet, lorsque le taux de recouvrement est égal à 70 %, des fissures au niveau de la couronne sont observées en coupe. Elles semblent témoigner de vitesses de solidification différentes. En effet, ces fissures traversent la couche d'oxyde formée et séparent des zones présentant des dendrites de formes différentes. Au centre, les dendrites croissent vers la surface et forment des bras et au bord de la couronne, des cellules se distinguent. Les analyses Auger indiquent la présence de chromine Cr_2O_3 pur et de quelques précipités de chrome métallique.

La fusion superficielle par laser milli pulsé permet de dissoudre les précipités mais pas d'homogénéiser la composition chimique en surface. Le centre de l'impact n'a donc pas la même composition chimique que le bord de l'impact.

Pour toutes les surfaces traitées avec le laser milli pulsé, la surface est enrichie en chrome jusqu'à des épaisseurs pouvant atteindre 45 nm dans les conditions étudiées. L'épaisseur affectée est plus importante dans ce régime d'impulsion à cause de la durée de solidification plus élevée comprise entre 0.4 ms et 1.3 ms.

Les hypothèses sur les mécanismes de formation de la couche de chromine restent identiques.

4.4 Simulation numérique de la fusion superficielle par laser nano pulsé

En régime nano pulsé, les temps d'interaction sont trop courts pour observer la solidification comme cela a été possible en régime milli pulsé. De plus, les observations des échantillons traités ne permettent pas de conclure quant aux mécanismes de solidification intervenant dans la zone fondue. C'est la raison pour laquelle la modélisation par méthode des éléments finis est utilisée afin de décrire les phénomènes physiques intervenant pendant et après l'impulsion.

Dans ce paragraphe, une simulation numérique sous Comsol Multiphysics® est développée pour rendre compte de la physique complexe (thermique, hydrodynamique, changements de phases). Ainsi, il est possible de visualiser les cycles thermiques et le comportement du bain liquide pendant et après l'impulsion laser de 300 ns (140 ns à mi-hauteur) dans le but d'apporter des éléments de compréhension des résultats expérimentaux. Après une présentation du modèle numérique, différents résultats seront présentés et certains seront comparés avec les résultats expérimentaux :

- La profondeur de la zone fondue, en suivant l'isotherme de fusion en fonction du temps et de la puissance du laser.
- La température de la surface et la vaporisation de l'alliage afin de mesurer la profondeur du cratère en fonction de la puissance du laser.
- La description de la pression de recul exercée par la vapeur sur la couche liquide et la déformation de cette dernière, en utilisant la méthode ALE (Arbitrary Lagrangian and Eulerian) c'est-à-dire que certaines frontières sont libres (chapitre 4.4.2).
- Les différentes cinétiques thermiques telles que la vitesse de refroidissement, le gradient thermique, la vitesse de solidification en fonction de la puissance du laser.

- L'énergie absorbée par la surface en fonction de la puissance du laser et du taux de recouvrement.

La simulation d'un traitement de surface par laser peut être simplifiée en observant l'absorption de l'énergie laser et la stabilisation après l'interaction laser-surface lors d'une impulsion. Ainsi, la simulation ne prend en compte que les effets thermiques (Chen, et al., 2012). Outre les paramètres du laser, elle dépend des propriétés thermo-physiques du matériau (conductivité thermique, chaleur latente, densité, capacité thermique) (Bertelli, et al., 2011). Dans le cas de durées d'impulsion nanoseconde, la simulation de l'interaction laser-métal a été utilisée pour estimer les dimensions de la zone fondue et la quantité de matière ablatée (Jouvard, et al., 2007).

Ces simulations négligent les effets hydrodynamiques induits par l'interaction laser-matière. Or lorsque le faisceau laser rencontre la surface, la topographie est affectée. Dans cette étude, le procédé est simulé en prenant compte les effets thermiques et hydrodynamique pour mieux rendre compte des températures atteintes en surface et des déplacements de la surface pendant et après une impulsion de courte durée (300 ns)

La résolution du problème thermique fait intervenir les lois de conservation de l'énergie tandis que la résolution du problème hydrodynamique celles de conservation de la masse et de la quantité de mouvement.

Afin d'être le plus représentatif possible, un maximum de données d'entrées est issu de mesures expérimentales comme l'émissivité de la surface après polissage (2.1.3) et de la littérature, en ce qui concerne les autres propriétés du matériau.

4.4.1 Modèle numérique

L'étude de l'interaction entre le laser nano pulsé et la surface est tout d'abord réalisée pour un mono impact. Par conséquent, la géométrie, la sollicitation et les conditions aux limites sont axisymétriques.

Afin de limiter la taille du modèle et en considérant que le rayon du faisceau laser est de l'ordre de $60\text{ }\mu\text{m}$ pour une profondeur fondue micrométrique, le modèle géométrique 2D axisymétrique est de dimension $120\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ (Figure 4.21).

La géométrie rectangulaire est scindée en deux. La première partition est maillée plus finement (car elle sera le siège de très forts gradients) afin d'avoir le maximum d'informations en extrême-surface ($2\text{ }\mu\text{m} \times 60\text{ }\mu\text{m}$) avec des éléments triangulaires de $0.15\text{ }\mu\text{m}$ de côté. La deuxième partition est maillée à partir de la première et les éléments sont construits avec un taux de croissance de 1.2. Ainsi, loin de l'interaction laser-matière (aux bords de la pièce), les mailles triangulaires atteignent $10\text{ }\mu\text{m}$ de côté.

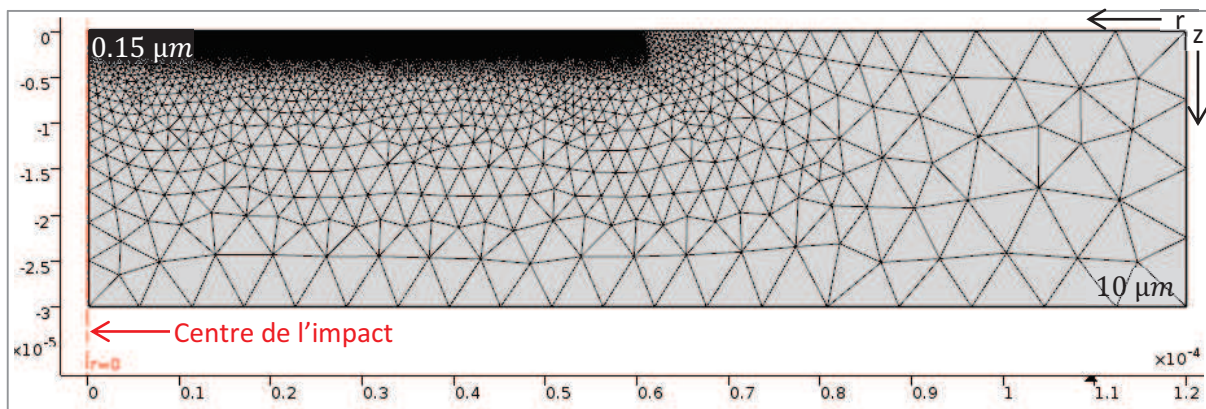


Figure 4.21 : Géométrie et maillage de la géométrie 2D rectangulaire avec 21 530 éléments.

4.4.2 Méthode ALE (Arbitrary Lagrangian - Eulerian)

Afin de prendre en compte la déformation de la surface supérieure pendant et après l'impulsion laser, le maillage doit s'adapter à la géométrie imposée par la vaporisation, la pression de recul et la tension de surface de l'alliage liquide (Soveja, 2007). La méthode ALE permet de traiter les problèmes de frontière libre en considérant le déplacement de la frontière de manière lagrangienne, c'est-à-dire en suivant le déplacement de la matière, tout en représentant l'écoulement dans le volume avec une approche eulérienne. Le déplacement des mailles est imposé arbitrairement de manière à optimiser la qualité des éléments. La frontière libre se déplace à une vitesse ($\vec{V}$) normale ($\vec{n}$) calculée à partir de la vitesse du fluide

(Équation 4.1). Au niveau de l'axe de symétrie, seul le déplacement selon z est autorisé
(Équation 4.2) et la frontière inférieure peut se déplacer selon r .

$$\text{Équation 4.1 : } \vec{V} \cdot \vec{n} = u \times n_r + w \times n_z$$

$$\text{Équation 4.2 : } dr = 0 \text{ et } dz = 0$$

Les équations représentant les conditions aux limites sont notées sur la Figure 4.22.

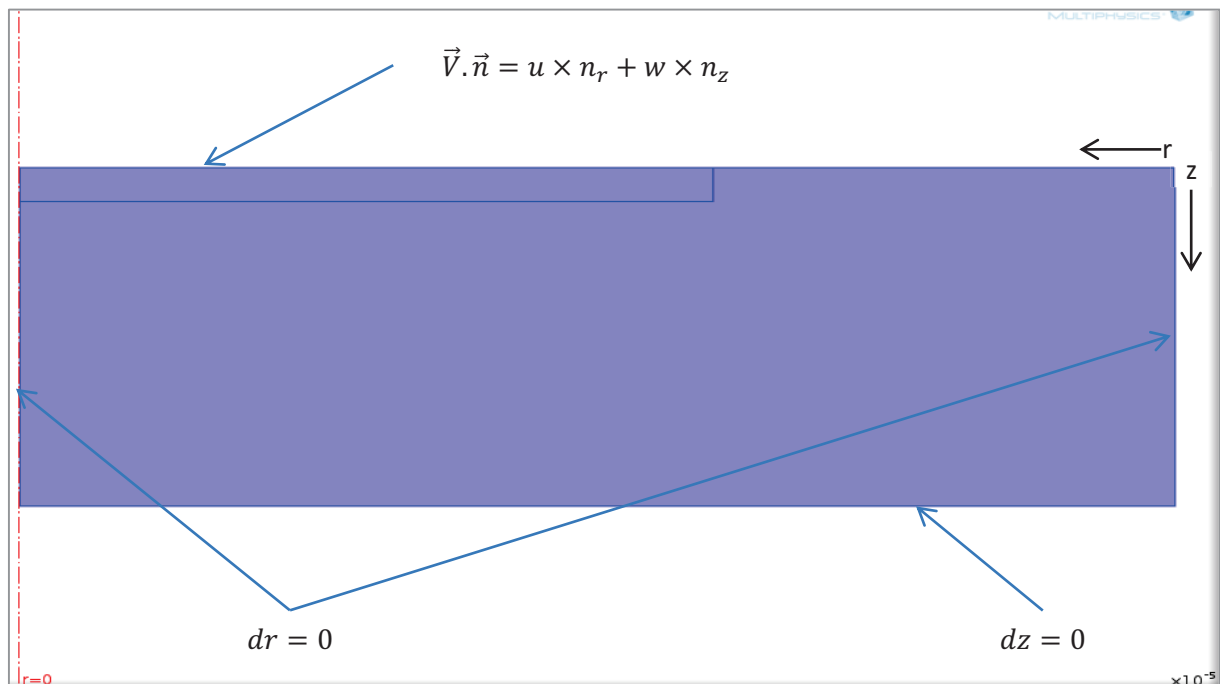


Figure 4.22 : Attribution des conditions aux limites concernant le déplacement des frontières.

4.4.3 Problème thermique

4.4.3.1 Equation de la chaleur

Le champ de température est calculé en résolvant l'équation de la chaleur (Équation 4.3) :

$$\text{Équation 4.3 : } \rho(T)C_p^{eq}(T)\frac{\partial T}{\partial t} + \rho(T)C_p(T)\vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (\lambda(T)\vec{\nabla} T)$$

Avec $\rho(T = 300 \text{ K}) = 8190 \text{ kg/m}^3$ la masse volumique à température ambiante (Tableau 4.9).

$\lambda(T)$ La conductivité thermique en fonction de la température (Figure 4.25).

Pour tenir compte de l'énergie de changement de phase, la méthode de la capacité calorifique équivalente à pressions constante, notée $C_p^{eq}(T)$ (Équation 4.5), est utilisée depuis les travaux de Bonacina *et al.* (Bonacina, et al., 1973). Elle repose sur l'égalité décrite par l'Équation 4.4. Ainsi, l'enthalpie de changement H peut être introduite dans le C_p .

$$\text{Équation 4.4 : } H = \int_T C_p(T) dT$$

$$\text{Équation 4.5 : } C_p^{eq}(T) = C_p(T) + \frac{L_f \exp\left(-\frac{(T-T_f)^2}{\Delta T^2}\right)}{\sqrt{\pi} \Delta T}$$

Avec $C_p(T = 300 K) = 450 J/kg / K$ la chaleur massique à pression constante, à température ambiante (Tableau 4.9).

$L_f = 30 \times 10^5 J/kg$ La chaleur latente de fusion (Tableau 4.9).

$T_f = 1633 K$ La température de fusion (Tableau 4.9).

$\Delta T = 10 K$ L'intervalle de température de transition de phase (Tableau 4.9).

4.4.3.2 Conditions aux limites

La source (q_0), décrite par l'Équation 4.6, est appliquée à la surface supérieure en tenant compte de l'intensité du laser (φ_{th}) et des pertes par flux convectif (φ_{conv}), rayonnement (φ_{ryt}) et évaporation (φ_{evap}). Les trois autres surfaces extérieures ont un comportement adiabatique (Équation 4.7).

$$\text{Équation 4.6 : } q_0 = \varphi_{th} - \varphi_{conv} - \varphi_{ryt} - \varphi_{evap}$$

$$\text{Équation 4.7 : } -\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial n} = 0$$

La répartition spatiale de la source laser est une courbe gaussienne calibrée sur les mesures expérimentales (Figure 2.10). La répartition temporelle est une courbe lorentzienne identifiée sur les mesures expérimentales (Annexe 3). La source laser est alors exprimée par l'Équation 4.8 :

$$\text{Équation 4.8 : } \varphi_{th} = \frac{2A(T)P_{moy}}{2\pi r_{source}^2} \frac{1}{\tau f} \times \exp^{-r^2/2r_{source}^2} \times I(t)$$

Avec $A(T)$ l'absorptivité du matériau au rayonnement laser (Tableau 4.9),

$P_{moy} = [7W - 16W]$ La puissance moyenne du faisceau laser.

$r_{source} = 32 \mu m$ L'écart-type de la courbe gaussienne (Figure 2.10).

$\tau = 140 ns$ La durée d'une impulsion laser à mi-hauteur (Annexe 3).

$f = 20 kHz$ La fréquence du laser.

$I(t)$ La répartition temporelle de la source laser normalisée ($0 < I < 1$) (Annexe 3).

Les pertes de la surface supérieure par convection sont calculées selon l'Équation 4.9. Les pertes par rayonnement sont calculées selon l'Équation 4.10 et les pertes dues aux flux évaporés φ_{evap} selon la relation de Hertz-Langmuir (Équation 4.11), en tenant compte de la variation de masse $\dot{M}$ (Équation 4.12) calculée en fonction de P_{sat} avec la formule de Clapeyron (Équation 4.13).

$$\text{Équation 4.9 : } \varphi_{conv} = h_{cv}(T - T_{inf})$$

Avec $h_{cv} = 25 W/m^2/K$ le coefficient d'échange thermique.

$$\text{Équation 4.10 : } \varphi_{ryt} = A\sigma(T^4 - T_{inf}^4)$$

Avec $A = 0.3$ l'absorptivité de la surface (Tableau 4.9).

$\sigma_{SB} = 5.67 \cdot 10^{-8} W/m^2/K^4$ La constante de Stefan-Boltzmann.

$$\text{Équation 4.11 : } \varphi_{evap} = \dot{M}L_v$$

$$\text{Équation 4.12 : } \dot{M} = \sqrt{\frac{M}{2\pi R} \frac{P_{sat}(T)}{\sqrt{T}}} (1 - \beta_r)$$

$$\text{Équation 4.13 : } P_{sat}(T) = P_0 \exp^{\frac{\dot{M}L_v}{R} \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right)}$$

Avec $R = 8.314 J/K$ la constante des gaz parfaits.

β_r Le coefficient de rétrodiffusion (Tableau 4.9).

$P_{sat}(T)$ La pression de vapeur saturante définie par l'Équation 4.13 :

Avec $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$, la pression ambiante.

T_v La température de vaporisation (Tableau 4.9).

Les conditions aux limites et l'équation de conservation sont rappelées sur la Figure 4.23.

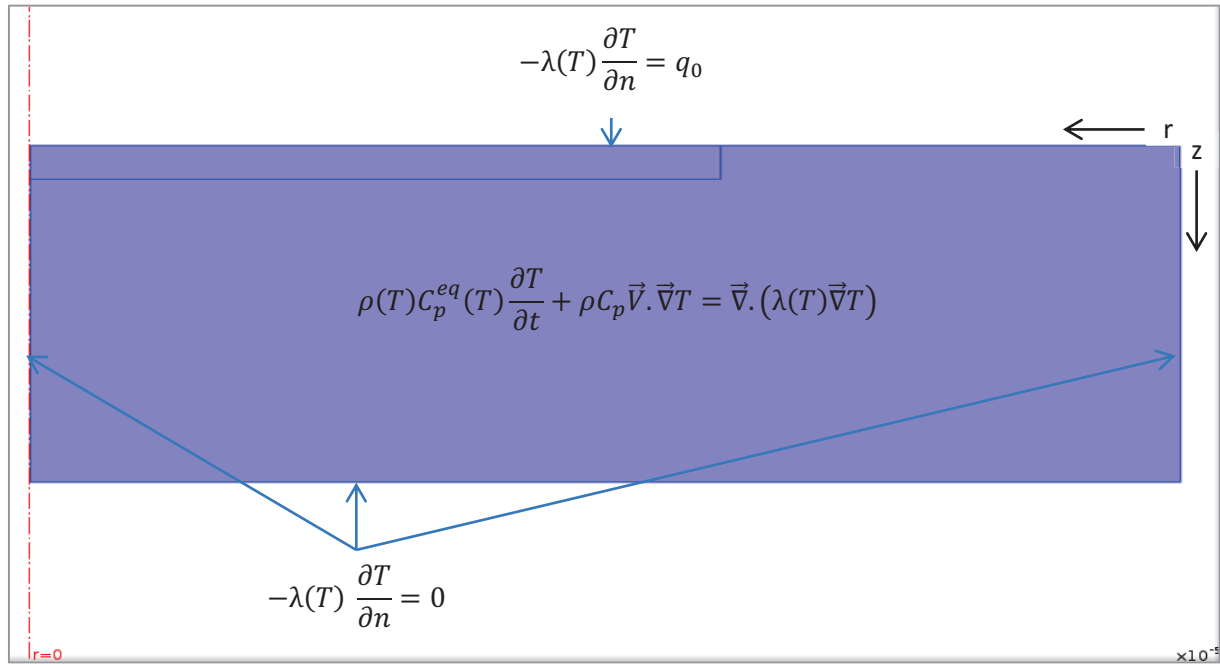


Figure 4.23 : Attribution des conditions aux limites concernant la répartition de la température et équation de la chaleur.

Une fois la température de fusion puis celle de vaporisation atteintes, le problème thermique seul ne suffit pas à résoudre l'interaction laser-alliage. L'introduction des mouvements du bain liquide permet d'observer la zone fondue et la déformation finale de la surface après l'impulsion laser.

4.4.4 Problème hydrodynamique

4.4.4.1 Equations de la conservation de la matière et de la quantité de mouvement

Le champ de vitesse dans le bain liquide est calculé selon les équations de conservation de la matière (Équation 4.14) et de la quantité de mouvement (Navier-Stokes) (Équation 4.15) :

$$\text{Équation 4.14 : } \frac{\partial \rho(T)}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot (\rho(T) \vec{V}) = 0$$

$$\text{Équation 4.15 : } \rho(T) \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \rho(T) (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} = \vec{\nabla} \cdot \left[-pI + \mu (\nabla \vec{V} + (\nabla \vec{V})^T) \right] + F_v$$

Avec $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ la gravité.

α_0 le coefficient de dilatation thermique.

Avec F_v les forces volumiques décrites selon l'Équation 4.16 :

$$\text{Équation 4.16 : } F_v = \rho g \alpha_0 (T - T_f) - \rho g_z$$

Afin de bloquer l'écoulement en-dessous de la température de fusion du matériau (T_f), la viscosité $\mu(T)$ est exprimée selon l'Équation 4.17 :

$$\text{Équation 4.17 : } \mu(T) = \mu_0 + 10^5 \left(1 - \text{Hev}(T - T_f, 50) \right)$$

Avec μ_0 la viscosité dans la phase liquide et Hev une fonction créneau Heaviside centrée sur la température de fusion (à $\pm 50 \text{ K}$) pour mieux lisser le changement de phase.

4.4.4.2 Conditions aux limites

Le déplacement de la surface supérieure est régi par la pression de recul et la tension de surface du métal liquide (Équation 4.18) :

$$\text{Équation 4.18 : } \sigma \cdot n = \gamma K + P_{rec}$$

Avec γ la dérivée de σ par rapport à T pour $T = T_0$.

K La courbure.

P_{rec} (Pa) La pression de recul définie par l'Équation 4.19 :

$$\text{Équation 4.19 : } P_{rec} = P_0 + \frac{P_{sat}}{2} (1 + \beta_r)$$

Pour assurer la symétrie, le produit scalaire entre la vitesse et la normale doit être nul (Équation 4.20) au niveau de l'axe de symétrie :

Équation 4.20 : $\vec{V} \cdot \vec{n} = 0$

Les conditions aux limites ainsi que les équations de continuité et de Navier-Stokes sont rappelées sur la Figure 4.24.

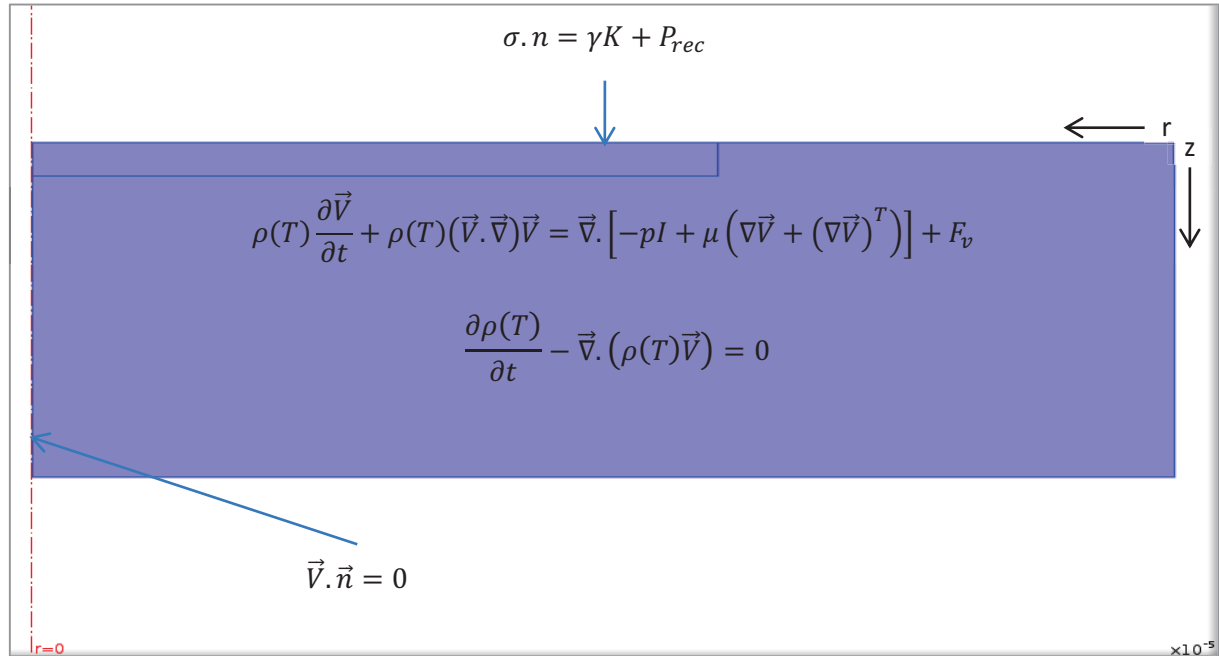


Figure 4.24 : Attribution des conditions aux limites et équations de continuité et de Navier-Stokes concernant le problème hydrodynamique.

La simulation de l'interaction entre la source et la surface est réalisée pour des puissances laser comprises entre 10 W et 16 W. Le temps de calcul est d'environ une heure par impact avec Windows 64 et un processeur Intel Inside Xeon (CPU E3-1240 v3) à 3.40 GHz et 32 Go de mémoire.

4.4.5 Paramètres matériau du modèle

En ce qui concerne les propriétés thermo-physiques de l'alliage 690 (Figure 4.25), elles restent difficiles à trouver dans la littérature en raison de l'utilisation récente de ce matériau exclusivement fabriqué pour les applications dans le domaine du nucléaire.

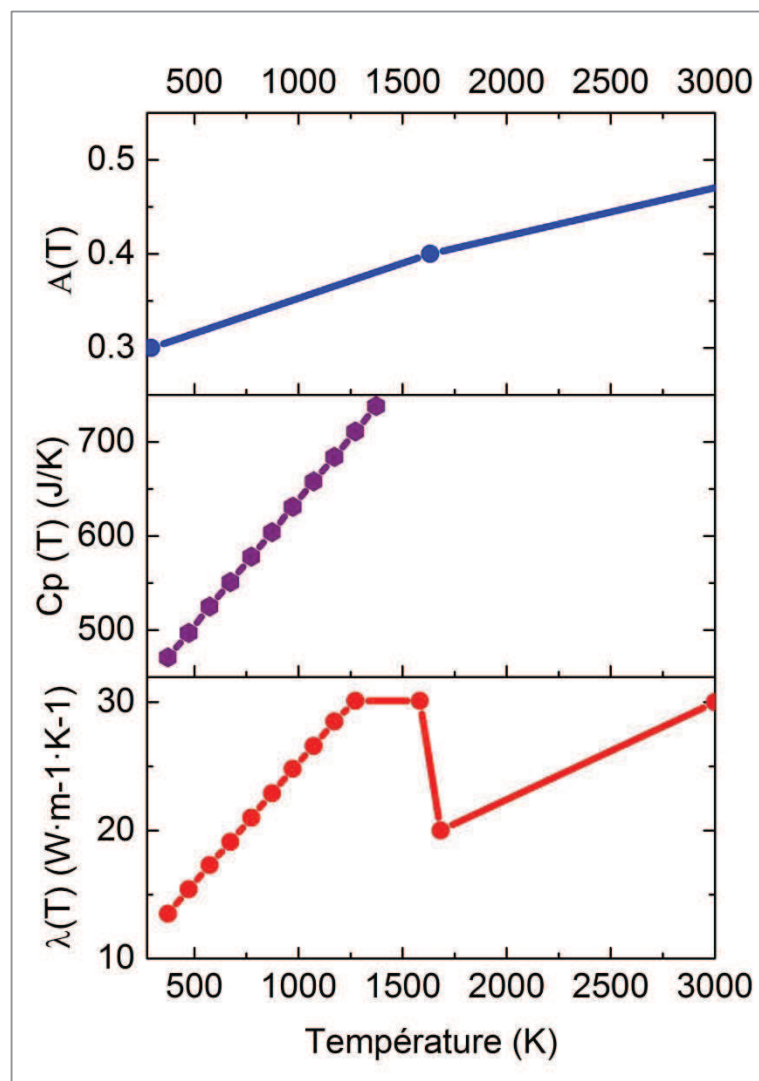


Figure 4.25 : Représentations graphiques des propriétés thermiques de l'alliage 690 en fonction de la température.

Certaines de ses propriétés dépendantes de la température sont généralement données pour des températures comprises entre 20 °C et 1100 °C (Special Metals Corporation, 2004). Or, durant les traitements laser, la surface atteint localement des températures bien supérieures à la température de vaporisation ($> 2900\text{ °C}$). Certaines constantes physiques de l'alliage variant avec la température ont été interpolées dans le logiciel de calcul numérique. Les valeurs sont représentées sur la.

Le Tableau 4.9 reprend tous les paramètres du matériau utilisés pour les simulations. Ces paramètres sont principalement issus de documents fournis par les fabricants de l'alliage 690 (Special Metals Corporation, 2009). D'autres sont déduits de travaux précédents (Bonacina, et

al., 1973), (Girardot, 2014), (Morville, 2013). Ces paramètres ont été ajustés pour obtenir un bon accord entre les résultats numériques et expérimentaux.

Tableau 4.9 : Constantes physiques de l'alliage 690 provenant de 1 (Bonacina, et al., 1973), 2 (Girardot, 2014), 3 (Morville, 2013), 4 (Special Metals Corporation, 2009)

Constantes	Symbole	valeur	unité	Sources
Masse volumique ($T = 300K$)	$\rho(T)$	8190	kg/m^3	4
Viscosité ($T = 300K$)	μ_0	1200	$Pa \cdot s$	4
Tension de surface	σ_0	0.9	N/m	3
Température de fusion	T_f	1633	K	4
Chaleur latente de fusion	L_f	30×10^5	J/kg	4
Température de vaporisation	T_v	3173	K	4
Chaleur latente de vaporisation	L_v	1.069×10^6	J/kg	4
Chaleur spécifique ($T = 300K$)	$C_p(T)$	450	$J/kg/K$	4
Coefficient de rétrodiffusion	β_r	0.17	—	2
Coefficient de diffusion thermique	DT	100	m^2/s	3
Coefficient d'expansion	α_0	10^{-4}	—	
Absorptivité	ε	0.3	—	Mesurée (chapitre 2.1.3)

4.4.6 Résultats numériques et vérification expérimentale

En dessous de 10 W , la topographie de la surface est peu modifiée, nous avons fait varier la puissance du laser entre 10 W et 16 W . Ainsi, la géométrie de l'impact simulé est comparée à celle de l'impact expérimental. Pour une puissance de 16 W , à différents temps, l'évolution de la zone fondue, la formation du cratère et de la couronne, les champs de vitesse et les gradients de température sont observés et représentés sur la Figure 4.26.

Les températures maximales sont représentées en rouge et les températures minimales en bleu. Les températures intermédiaires sont de couleur jaune et vert.

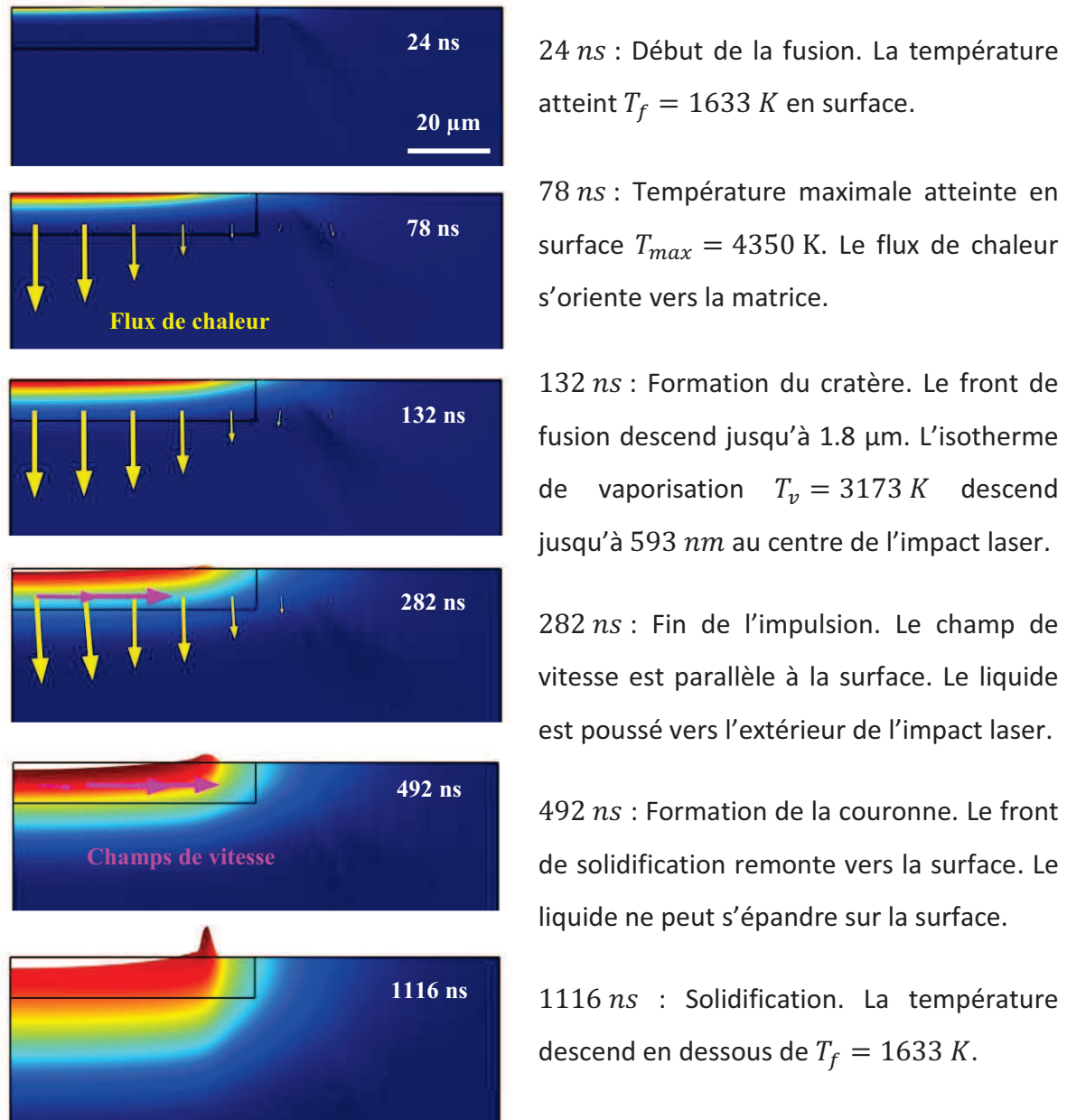


Figure 4.26 : Formation de l'impact laser nano pulsé avec une puissance de 16 W.

Les étapes principales sont donc la fusion de la surface sur quelques micromètres dès le début de l'impulsion puis la vaporisation de quelques centaines de nanomètres lorsque la puissance du laser est à son maximum. La pression exercée par la vapeur tend à pousser la phase liquide loin du centre de l'impact. Après l'impulsion laser, le refroidissement a lieu de la matrice vers la surface. Le front liquide se rétracte vers le centre de l'impact, tandis que la phase liquide tend à s'épandre sur les bords de l'impact. La tension de surface maintient la zone liquide au-dessus de la surface et le refroidissement rapide fige cette couronne, qui se solidifie en

dernier. L'explication probable est qu'elle se comporte comme un îlot presque isolé de la matrice métallique sous-jacente. Les gradients thermiques et l'épaisseur de la zone fondue ne sont pas identiques au bord et au centre de l'impact laser. Ces étapes sont analysées pour toutes les puissances testées dans le logiciel entre 10 W et 16 W. En mesurant les profondeurs atteintes par les isothermes et les durées des différentes étapes, certaines données peuvent être déduites du modèle numérique. Elles sont répertoriées dans le Tableau 4.10 :

- L'épaisseur de la zone fondue est déduite de l'ordonnée z maximale à laquelle l'isotherme de la température de fusion définie ($T_f = 1633\text{ K}$) est descendue dans le matériau avant de se solidifier.
- La durée nécessaire pour revenir à l'état solide peut-être calculée numériquement en soustrayant le temps auquel apparaît la première goutte de métal liquide au temps auquel la température en surface est inférieure à $T_f = 1633\text{ K}$. Cela permet d'estimer les vitesses moyennes de refroidissement et de solidification
- Lorsque le gradient thermique maximal est atteint, au centre de l'impact, les vitesses de refroidissement sont calculées ainsi que les vitesses de solidification déduites de la simulation.

Tableau 4.10 : Données déduites du modèle numérique.

$P_{\text{moy}}\text{ (W)}$	Epaisseur de la zone fondue (μm)	Vitesse de solidification moyenne (m/s)	Gradient thermique maximal (10^9 K/m)	Vitesse de refroidissement maximale (10^{10} K/s)
10	1.6 ₆	1.4 ₅	6.9	3.2
11	1.7	1.4 ₃	7.3	3.1
12	1.7 ₄	1.3 ₉	7.5	3.1
13	1.7 ₆	1.3 ₁	7.3	3.0
14	1.7 ₉	1.2 ₅	8.1	2.8
15	1.8 ₁	1.1 ₉	8.1	2.7
16	1.8 ₃	1.1 ₃	8.7	2.6

L'épaisseur de la zone fondue augmente avec la puissance du laser. Elle est comprise entre 1.6 μm et 1.8 μm . Le bain fondu a besoin d'environ 1 μs pour revenir à l'état solide. Par

conséquent, la vitesse de solidification varie entre 1 m/s et 1.5 m/s . Le gradient thermique maximum est obtenu quand φ_{th} atteint son maximum après 50 ns et évolue entre $6 \times 10^9\text{ K/m}$ et $9 \times 10^9\text{ K/m}$. Enfin, la vitesse de refroidissement déduite oscille entre $2.6 \times 10^6\text{ K/s}$ et $3.2 \times 10^6\text{ K/s}$.

Ces changements de phase ultra-rapides montrent que la surface est maintenue à l'état liquide pendant un temps très court ($< 1\text{ }\mu\text{s}$) avec une vitesse de solidification supérieure à 1 m/s . Cette vitesse de solidification peut augmenter fortement la teneur en éléments alliés dans la phase liquide (Glicksman, 2011). Dans le cas de l'alliage 690, le chrome pourrait donc être rejeté dans la phase liquide jusqu'à des teneurs supérieures à celles prédites par le diagramme d'équilibre. Pour rappel, les calculs thermodynamiques selon le modèle de Gulliver-Scheil (chapitre 4.2.2) montrent que la teneur en chrome augmente de 30% à 37% dans la phase liquide pendant la phase de solidification. Les résultats expérimentaux montrent que ces teneurs sont atteintes. La limite de ce modèle est que la composition chimique n'a pu être prise en compte.

La géométrie de l'impact laser simulé peut être comparée à la géométrie de l'impact laser expérimental (Tableau 3.1). Les dimensions mesurables sont les suivantes :

- Le diamètre de la zone fondue correspond à la distance selon r à laquelle l'isotherme de fusion ($T_f = 1633\text{ K}$) se déplace au maximum avant solidification du bain liquide (Figure 4.26).
- La profondeur du cratère correspond à la profondeur maximale au centre de l'impact, après vaporisation des éléments ayant atteint la température de vaporisation ($T_v = 2900\text{ }^\circ\text{C}$).
- La hauteur de la couronne correspond au z maximal de la zone fondue en bord d'impact.
- Le diamètre de la couronne correspond au r où le profil de l'impact laser croise la ligne de base (surface initiale avant impact laser).

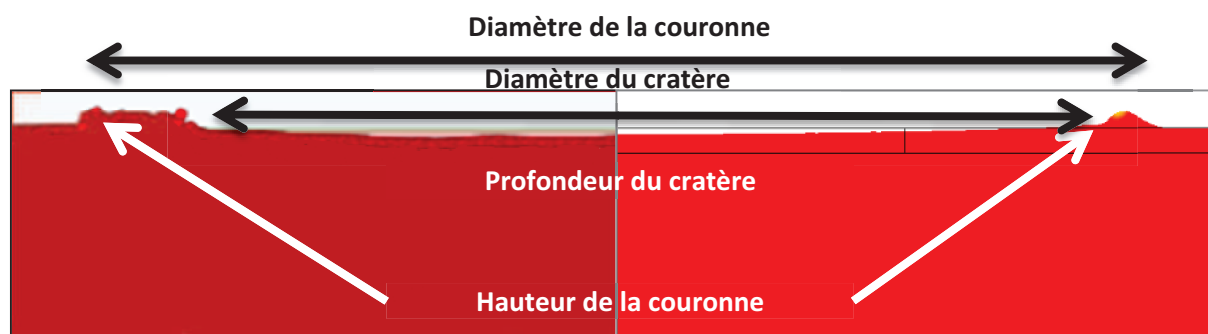


Figure 4.27 : Comparaison des géométries de l'impact laser expérimental (à gauche) et numérique (à droite).

Les résultats des simulations numériques sont répertoriés dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.11 : Dimensions des impacts laser calculées numériquement.

P (W)	F (J/cm ²)	Diamètre Cratère (μm)	Profondeur Cratère (μm)	Diamètre Couronne (μm)	Hauteur Couronne (μm)	Diamètre Zone Fondue (μm)
10	4.0	20	0.5 ₂	60	0.3 ₃	108
11	4.4	30	0.5 ₅	65	0.5 ₅	112
12	4.8	41	0.9 ₇	65	0.5 ₉	114
13	5.2	50	1.0 ₃	75	1.0 ₉	116
14	5.6	56	0.9 ₄	74	1.1 ₇	120
15	6.0	63	1.1 ₅	81	1.3 ₄	122
16	6.4	69	0.8 ₇	86	1.4 ₁	124

L'évolution des dimensions est tracée sur la Figure 4.28.

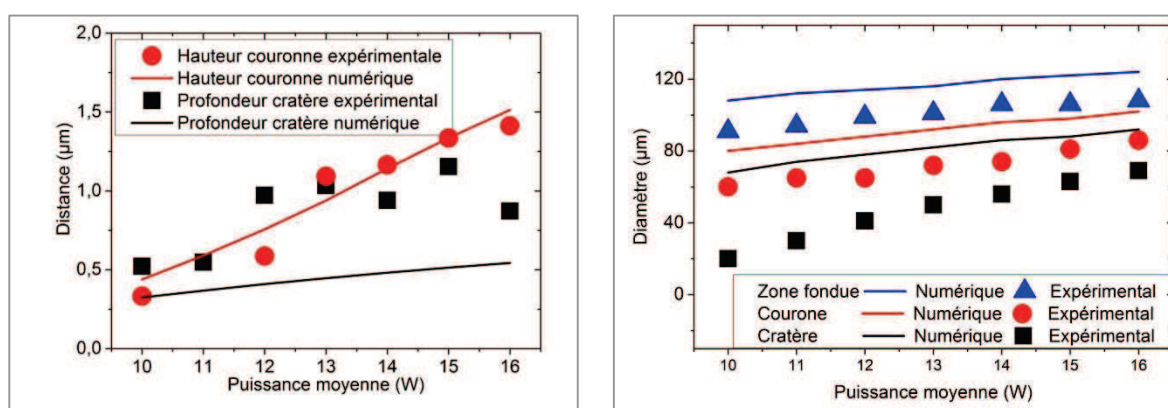


Figure 4.28 : Comparaison des géométries des cratères expérimentaux et numériques en fonction de la puissance moyenne du faisceau laser gaussien.

La hauteur des couronnes est bien prédite par le modèle. La formation de la couronne a lieu pendant le refroidissement et celle-ci est retenue par la tension de surface.

La profondeur du cratère expérimental semble se stabiliser pour des puissances moyennes entre 12 W et 16 W. La simulation montre une évolution linéaire de la profondeur en fonction de la puissance (Figure 3.2).

L'écart peut aussi être expliqué par une mauvaise approximation de la température de vaporisation puisque la géométrie finale de l'impact laser est fortement dépendante de cette donnée matériau (Figure 4.29). Pour une variation de 10 % de la température, la hauteur de la couronne varie d'environ 1 μm et la profondeur du cratère de quelques centaines de nanomètres.

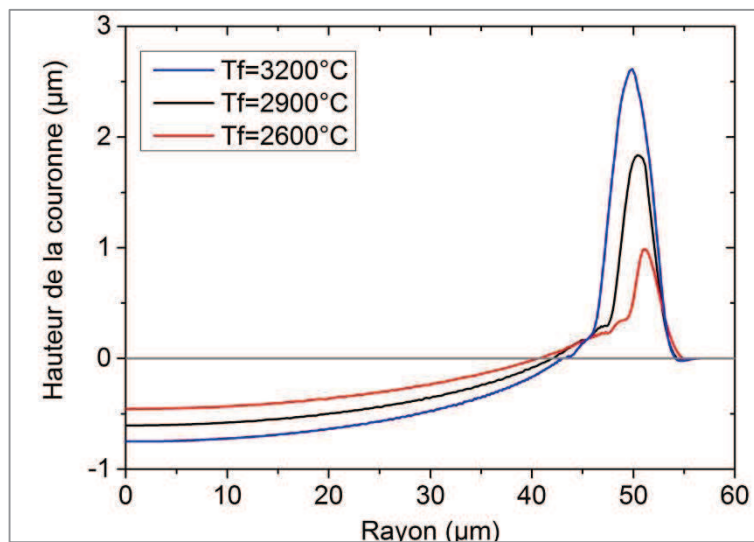


Figure 4.29 : Profils d'impacts laser pour différentes température de vaporisation.

Expérimentalement, il est probable que l'alliage se vaporise à une température supérieure à la température de vaporisation donnée par la littérature en raison de cinétiques rapides et de changements de phases hors équilibre.

Les diamètres expérimentaux et numériques des zones sont différents mais l'évolution est respectée par le modèle. Les zones sont de plus en plus grandes quand la puissance moyenne de la source augmente.

Les volumes expérimentaux de la couronne et du cratère peuvent être déduits des mesures de la topographie par le logiciel Vision. De même, en utilisant les dimensions des cratères et des couronnes simulées, il est possible d'en déduire leur volume. Ces résultats sont reportés

sur la Figure 4.30. Les volumes sont bien reproduits par le modèle numérique. La différence entre le volume de la couronne et le volume devrait correspondre au volume de matière ablatée.

Expérimentalement, cette différence est négative. Cela est peut-être dû à la rugosité du cratère, prise en compte par le logiciel vision. D'autant plus que la ligne de base peut avoir évolué après la formation de l'impact si la zone est légèrement bombée. Numériquement, la différence est positive. Cela signifie que le modèle numérique est bien conservatif.

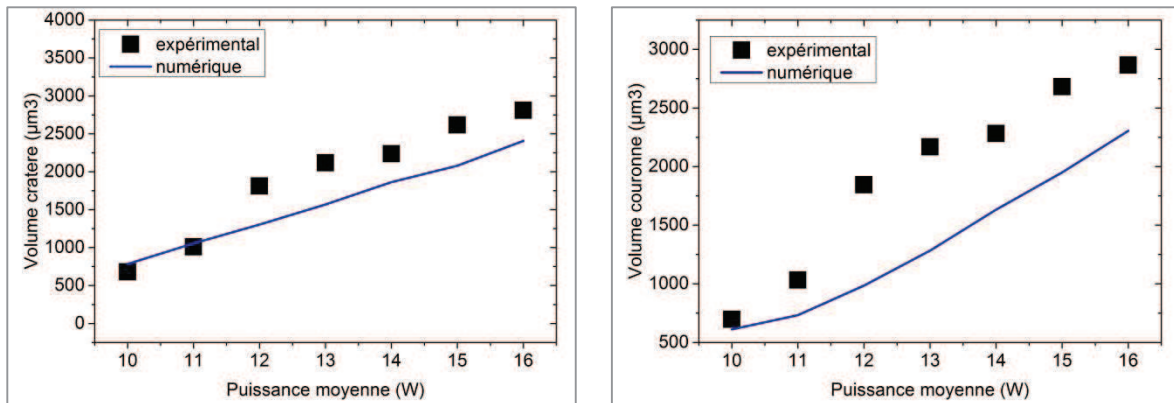


Figure 4.30 : Comparaison des volumes des cratères et des couronnes expérimentaux et numériques en fonction de la puissance moyenne du faisceau laser gaussien.

4.4.7 Conclusion intermédiaire

La simulation de la fusion superficielle par laser nano pulsé a permis de mieux comprendre la formation du cratère et de la couronne. Le cratère résulte de la vaporisation et de l'éjection du liquide. La couronne se forme pendant le refroidissement, lorsque le bain liquide se rétracte vers le centre du cratère, maintenu par la tension de surface.

La géométrie de l'impact laser numérique est comparée à celle de l'impact laser expérimental. Les dimensions mesurables et comparables ont permis de vérifier que le modèle numérique est adapté aux temps d'interaction de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes.

La température maximale atteinte en surface est de $T_{max} = 4077\text{ °C}$ lorsque la puissance moyenne est de 16 W. A cette température, l'alliage est vaporisé pendant l'impulsion laser. A la fin de l'impulsion, la température diminue et la phase liquide se solidifie en moins d'une microseconde.

Le profil de température en un point permet de vérifier le temps pendant lequel le bain liquide est maintenu. La vitesse de solidification (1.5 m/s) et les gradients de température (10^9 K/m) peuvent en être déduits.

Le front de solidification se déplace de la matrice vers la surface et le liquide se solidifie au centre puis au niveau de la couronne. Les vitesses de déplacement du front sont supérieures à 1 m/s .

4.5 Conclusion

La récupération des aérosols sur filtre montre une vaporisation préférentielle du fer en régime de fusion lorsque le taux de recouvrement est de 50 % ou 70 %. Cela explique sa faible teneur sur les premiers nanomètres sous air ($< 5 \%$) et sous argon ($< 2 \%$).

En régime d'ablation ($P > 10.6 \text{ W}$), les éléments principaux (chrome, fer et nickel) sont vaporisés de façon homogène, dans les mêmes teneurs que celles imposées par la composition chimique de l'alliage ($Cr/Ni_{vap} = Cr/Ni_{A690} = 0.5$).

La vaporisation devient sélective et le rapport Cr/Ni_{vap} est différent de 0.5 pour deux couples de paramètres : ($7 \text{ W} ; 90 \%$) et ($14.2 \text{ W} ; 90 \%$). Cela peut être dû à l'enrichissement en chrome en régime de fusion et à la vaporisation du nickel en régime d'ablation.

De cela est déduit que l'augmentation de la teneur en chrome en surface n'est pas directement liée à la vaporisation du fer et du nickel. Le chapitre 3.1 a permis de montrer que le régime de fusion favorisait la présence de chrome en surface. Ces deux résultats laissent penser que l'enrichissement en chrome a lieu en phase liquide au cours de la solidification, ou en phase solide par diffusion du chrome vers la surface à la rencontre de l'oxygène.

Dans le cas thermodynamiquement stable, la phase liquide s'enrichit en chrome. La teneur en chrome dans cette phase peut augmenter car les éléments d'alliage peuvent être rejetés dans la phase liquide.

Le couplage numérique thermo-hydrodynamique montre que le front de solidification se déplace vers la surface. La surface se solidifie en dernier. En supposant que malgré les vitesses, la tendance est d'enrichir la phase liquide en chrome, ceci explique l'augmentation de la teneur en chrome en extrême-surface. L'affinité du chrome avec l'oxygène venant inclure le phénomène d'oxydation de ces premiers nanomètres riches en chrome.

Les traitements de surface avec le laser milli pulsé ont mis en évidence la diffusion cationique du chrome à l'état solide. L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec le temps de maintien du bain liquide montre que l'oxygène a le temps de pénétrer dans le bain fondu en régime milli pulsé.

Enfin, grâce aux expériences et aux calculs, les modifications apportées par les traitements par lasers nano pulsé et milli pulsé peuvent être mises en parallèle. Les valeurs des durées d'interaction et de solidification, les profondeurs affectées, les épaisseurs de couche d'oxyde obtenues et les rapports $\text{Cr}/\text{Ni}_{\text{max}}$ sont rassemblés dans le Tableau 4.12 :

Tableau 4.12 : Modifications apportées par les traitements de surface par lasers nano pulsé et milli pulsé.

	Laser nano pulsé	Laser milli pulsé
Durée d'interaction	300 ns	0.3 ms à 0.5 ms
Profondeur affectée	1.5 μm à 2.5 μm	15 μm à 50 μm
Durée de solidification	1 μs à 1.5 μs	0.4 ms à 1.3 ms
Epaisseur de la couche d'oxyde	2 nm à 100 nm	15 nm à 45 nm
Rapports $\text{Cr}/\text{Ni}_{\text{max}}$	1 à 35	2 à 8

Chapitre 5. Discussion générale

5.1 Comparaisons des caractéristiques du traitement de fusion par laser dans les régimes nano et milli pulsés

Au cours de cette étude expérimentale et numérique de la fusion superficielle par laser, des surfaces d'échantillons en alliage 690 ont été traitées en régimes nano et milli pulsés. L'utilisation de ce procédé sans apport de matière avait pour but de former une couche d'oxyde Cr_2O_3 en remplacement de la couche naturelle pour limiter le relâchement du nickel. Les paramètres des deux types de traitement sont indiqués dans le Tableau 5.1. Les durées d'impulsion sont ainsi mille fois plus longues en régime milli pulsé qu'en régime nano pulsé.

Tableau 5.1 : Paramètres des lasers utilisés dans l'étude de la fusion superficielle par laser.

Lasers et propriétés	Laser fibré dopé ytterbium	Laser disque dopé ytterbium
Longueur d'onde	1.06 μm	1.03 μm
Durée d'impulsion	300 ns	0.3 ms et 0.5 ms
Fréquence	20 kHz	10 Hz
Puissance moyenne	7 W à 16 W	1 W à 3 W
Densité de puissance	$10^7 W/cm^2$	$10^5 W/cm^2$

Les principales caractéristiques de l'interaction laser-matière peuvent être estimées et les modifications apportées par les traitements par lasers en régimes nano pulsé et milli pulsé ont été mises en parallèle. Pour des régimes impulsionnels tels que ceux utilisés durant cette étude, le temps d'interaction laser-matière τ est directement égal à la durée d'impulsion. Il est donc mille fois plus longs en régime milliseconde qu'en régime nanoseconde. Les durées de maintien à l'état liquide, tirés de la simulation de l'interaction avec le laser nano pulsé et déduites d'observations expérimentales dans le cas du laser milli pulsé sont de l'ordre de la microseconde pour l'un et de l'ordre de la milliseconde pour le second. Elles sont donc également 1000 fois plus longues en régime milli pulsé qu'en régime nano pulsé. Elles sont associées à des profondeurs fondues de 15 μm à 50 μm en régime milli pulsé, et proches de 1 μm en régime nano pulsé. Dans les deux cas, les profondeurs fondues augmentent avec la puissance laser.

En ce qui concerne les couches d'oxydes, à l'exception d'une singularité en régime nano pulsé ($P = 8.8 W$; $LR = 90 \%$) qui conduit à une couche plus épaisse, elles sont en moyenne

2 à 5 *fois* plus épaisses en régime milli pulsé que nano pulsé, mais sont moins uniformes chimiquement et microstructuralement et contiennent de nombreuses fissures.

Le rapport Cr/Ni_{max} , considéré comme un critère de qualité de la surface vis-à-vis de l'application finale, varie entre 2 et 8 dans les deux cas à l'exception d'une condition expérimentale qui conduit, en régime nano pulsé $P = 8.8\text{ W}$; $LR = 70\%$, à un rapport beaucoup plus élevé ($Cr/Ni_{max} = 35$). C'est également le seul traitement pour lequel les premiers nanomètres sont dépourvus de nickel. Dans tous les autres cas, sa teneur en surface reste inférieure à 10 % *massique* contre 40% *massique* en surface du matériau brut.

5.2 Description physique des mono impacts

Dans le cas du régime milli pulsé, comme indiqué précédemment, la profondeur de la zone affectée est 10 à 30 *fois* plus épaisse. Ce résultat vient directement d'une durée d'interaction plus grande et peut être corrélé à la longueur de diffusion thermique ($2\sqrt{\lambda \cdot t}$). Au-delà d'une certaine densité de puissance seuil ($\approx 48\text{ MW/cm}^2$ (Figure 3.4)), une partie de la matière située en centre d'impact atteint la température d'évaporation et la vapeur résultante applique une pression de recul sur le liquide qui s'écoule radialement sur la surface.

Dans le cas du régime nano pulsé, le liquide est rejeté radialement vers l'extérieur de l'impact. Comme la matière fondue en périphérie est déjà en train de se solidifier, l'écoulement du liquide centrifuge rencontre le front de solidification centripète et forme un bourrelet circulaire. L'épaisseur du bain liquide étant très faible, le centre de l'impact se solidifie en premier puis les bourrelets, plus épais et isolés thermiquement (entourés d'air), se solidifient à leur tour.

Dans le cas du régime milli pulsé, la chronologie de formation des impacts est plus classique. Initialement, le bain liquide forme un dôme au-dessus de la surface car le volume du liquide est supérieur à celui du solide. En raison de la dissipation thermique dans le substrat, le front de solidification progresse vers la surface et le centre de l'impact se solidifie en dernier (Figure 4.6). Lorsque la puissance crête est supérieure à 600 W, une partie centrale, de diamètre inférieur à la taille de la zone fondue se vaporise induisant une pression de recul et la formation d'un cratère au centre du dôme. Ce-dernier se retrouve alors entouré d'une

couronne en surépaisseur. Des grains fins (microniques) colonnaires puis équiaxes sont observés par EBSD sur la couronne.

5.3 Formation de la couche d'oxyde

L'analyse des aérosols a montré une vaporisation préférentielle du fer par rapport au chrome et nickel qui, eux, s'évaporent dans les proportions identiques à celles du métal de base. Ainsi, l'enrichissement en chrome par rapport au nickel n'est pas dû à la vaporisation préférentielle du nickel.

L'alliage 690 est ensuite modélisé par le système ternaire $Fe - Cr - Ni$. Le logiciel de calcul thermodynamique Thermo-Calc® permet de calculer un chemin de solidification à l'équilibre thermodynamique. Cela permet de prédire les fractions et compositions des phases solide, liquide et gazeuse et de déduire les éventuels phénomènes de ségrégation. Comme les vitesses de refroidissement impliquées dans les procédés de fusion superficielle par laser sont très grandes, les calculs thermodynamiques ont seulement permis de donner des tendances sur les phénomènes de ségrégation chimique entre le liquide et le solide.

Ces calculs ont montré qu'en refroidissant, le liquide s'enrichit en chrome et s'appauvrit en nickel. En fin de solidification, la teneur maximale prédite est de 40 % en chrome. Elle est en bon accord avec les valeurs expérimentales trouvées en surface. La propagation du front de solidification vers la surface permet ainsi d'enrichir cette dernière en chrome par rapport au volume. Ce phénomène de rejet du chrome dans la phase liquide est sans doute le premier mécanisme d'enrichissement en chrome de la surface.

Pour le nickel, les mêmes calculs prédisent une composition chimique légèrement supérieure à 50 % en fin de solidification. Ce taux est très supérieur au taux mesuré expérimentalement qui reste inférieur à 10 %. Cette différence vient de la présence de la couche additionnelle de Cr_2O_3 . Ainsi, en plus de la solidification, il y a oxydation du métal. L'oxyde de chrome est thermodynamiquement plus stable que les oxydes de type spinelles : $NiCr_2O_4$, $NiFe_2O_4$ et l'oxyde de nickel NiO qui pourraient également se former.

Autrement dit, l'affinité du chrome pour l'oxygène est supérieure à celles des autres ions cationiques de l'alliage. Cette affinité oxygène-chrome a été mise en évidence dans les cas de

traitement en régime milli pulsé pour lesquels la présence d'oxygène en profondeur a été détectée en même temps qu'une zone d'appauvrissement en chrome sous la couche d'oxyde qui traduit une diffusion du chrome vers la surface. Ainsi, la force motrice de l'enrichissement en chrome fait probablement intervenir deux mécanismes : de la ségrégation lors de la fusion-solidification rapide puis des mécanismes d'interdiffusion lors de l'oxydation sélective du chrome par l'oxygène. Il est par contre difficile de distinguer chronologiquement les deux mécanismes, une couche d'oxyde liquide pouvant être formée sur le métal fondu. La diffusion des deux éléments Cr et O est par ailleurs facilitée par la présence de liquide métallique, sous forme d'une augmentation des coefficients de diffusion conduisant à avoir des couches d'oxyde plus épaisses lorsque les bains liquides le sont également.

Dans le cas des traitements en régime nano pulsé, à une exception près ($P = 8.8 W$; $LR = 90 \%$), aucune zone d'appauvrissement n'a été observée en sous-couche en SDL. Le chrome ne pouvant venir que du métal de base, une explication peut venir de l'intégration spatiale des mesures en SDL (*diamètre d'analyse* = $12 mm^2$) combinée à l'hétérogénéité de la distribution en éléments chimiques. Une faible variation du chrome en profondeur serait donc difficile à détecter.

5.4 Comportement des surfaces dans PETER

Le traitement de fusion superficielle par laser nano pulsé avec une puissance $P = 8.8 W$ et un taux de recouvrement = 70% , qui a été choisi pour traiter les surfaces exposées dans la boucle PETER, produit une couche d'oxyde présentant environ 35 fois plus de chrome que de nickel en surface, qui contient environ $40 \%atomique$ de chrome, $60 \%atomique$ d'oxygène, moins de 1% de nickel et est dépourvue de fer. Elle a une épaisseur de $8 nm$, ne présente pas de fissures et sa composition chimique est uniforme. La très faible concentration en nickel dans ce cas particulier n'est pas encore comprise. Notons que c'est également pour ces conditions ($P = 8.8 W$; $LR = 70\%$) que le rapport Cr/Ni_{max} est maximal par rapport aux autres conditions lors d'un traitement sous argon. Sa valeur est cependant plus faible ($Cr/Ni_{max} = 8$) que sous air, ce qui confirme que l'affinité du chrome avec l'oxygène et sa diffusion vers la surface plus rapide par rapport au nickel jouent un rôle dans la formation de la couche d'oxyde en extrême surface.

En ce qui concerne l'efficacité du traitement suite à son exposition en milieu primaire, 8 fois moins de cations ont été relâchés pendant les premières 24 heures et 4 fois moins au total sur 750 heures que dans le cas d'échantillons d'alliage 690 revêtus d'une couche d'oxyde naturelle. Cela peut s'expliquer par la formation de NiO (plus stable) par rapport au $Ni(OH)_2$, sur la surface traitée laser mise en contact du milieu primaire. En effet, cet hydroxyde précipite dans le milieu primaire et favorise le relâchement des cations. Le fait que l'effet bénéfique des traitements laser se manifeste essentiellement pendant les phases transitoires de l'exposition en milieu primaire (chauffage et montée en pression) n'est pas encore complètement expliqué, mais serait lié à des modifications du pH à proximité de la surface.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre de recherche de solutions pour limiter le relâchement du nickel contenu dans l'alliage 690, dans le milieu primaire des centrales nucléaires à eau pressurisée. Les travaux de la littérature ont montré que la formation d'une couche d'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , en remplacement de la couche naturelle réduit la diffusion du nickel vers la surface. Pour former cette couche, le traitement de surface par fusion laser en régimes nano et milli pulsés a été retenu pour deux raisons majeures : (1) il est susceptible d'enrichir la surface en chrome tout en conservant les propriétés volumiques du matériau, l'apport de chaleur étant localisé et (2) c'est un procédé flexible qui permet le traitement de pièces complexes dans des milieux confinés difficiles d'accès grâce au transport optique de la source énergétique, les photons. L'objectif du travail présenté était double :

- Fabriquer une couche d'oxyde à la surface d'un alliage base nickel contenant 30 % de chrome et 10 % de fer, par traitement superficiel par laser. Afin de limiter le relâchement du nickel au contact du milieu primaire, cette couche d'oxyde doit répondre aux critères proposés dans la littérature, c'est-à-dire : être homogène, dense, continue et riche en chrome (absence de nickel). Cette couche ne doit pas être contiguë à une zone d'appauvrissement en chrome car une couche réparatrice d'oxyde riche en chrome ne pourrait plus se reformer suite à la corrosion survenant en milieu primaire pour protéger le matériau du relâchement du nickel.
- Comprendre les phénomènes thermo-physico-chimiques intervenant pendant et après l'impulsion laser en faisant varier les conditions de traitement. Sachant que les durées d'interaction sont très courtes ($< 1\text{ ms}$) et que les vitesses de changement de phases sont très grandes ($> 10^4\text{ K/s}$), il existe donc peu de données expérimentales dans la littérature.

Pour répondre à ces questions, une stratégie expérimentale a été mise en place. Les surfaces ont été traitées par laser en régimes nano et milli pulsés. Le cas mono impact a tout d'abord été analysé pour comprendre l'interaction laser-matière puis le cas multi-impact a été réalisé afin de traiter une surface entière. Ainsi, deux paramètres du procédé, la puissance laser et le

taux de recouvrement des impacts, ont été modifiés pour étudier leur influence sur les modifications de la surface. Dans le cas du régime nano pulsé, cela a permis de déterminer le couple (puissance ; taux de recouvrement) produisant l'enrichissement maximum en chrome (défini comme le rapport Cr/Ni_{max}).

L'ensemble des études effectuées dans le cas du régime nano pulsé a montré que le traitement par laser permettait de fondre la surface du matériau sur une épaisseur d'environ $1\ \mu m$. Après solidification, une couche d'oxyde de chrome quelques nanomètres se forme. Elle contient moins de 5 %*massique* de fer, 60 %*massique* d'oxygène, environ 30% de chrome et moins de 10 % de nickel. Ainsi la surface a été enrichie en chrome par le traitement de fusion laser : le rapport Cr/Ni , initialement égal à 0.5, augmente. Il varie entre 1 et 8 dans la majorité des conditions de traitement dans la majorité et a atteint la valeur de 35 dans une condition optimum du couple (puissance $P = 8.8\ W$; taux de recouvrement $LR = 70\ \%$). L'épaisseur de couche d'oxyde formée augmente avec la puissance du laser. Elle varie entre 5 nm et 20 nm lorsque la puissance change de 7 W à 16 W. Elle est peu affectée par le taux de recouvrement sauf lorsque celui-ci devient très élevé et égal à 90 %. Dans ce dernier cas, l'épaisseur atteint 100 nm. Lorsque le taux de recouvrement est inférieur à 80 %, aucune zone d'appauvrissement en chrome n'a été détectée.

Le traitement de fusion superficielle par laser nano pulsé avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 70 % produit une couche d'oxyde avec environ 5 fois moins de nickel en surface que les autres traitements ($Cr/Ni = 35$) et $Ni < 1\%$. Cette couche a une épaisseur de 8 nm et ne présente pas de fissures, elle est donc uniforme. Répondant aux critères qualité de la surface vis-à-vis de l'application finale, des échantillons traités dans ces conditions ont été placés en milieu primaire. Il a été observé que 8 fois moins de cations ont été relâchés pendant les premières 24 heures et 4 fois moins au total sur 750 heures que dans le cas d'échantillons d'alliage 690 revêtus d'une couche d'oxyde naturelle. Cette meilleure efficacité peut s'expliquer par la formation de NiO (plus stable) par rapport au $Ni(OH)_2$, sur la surface traitée laser au contact du milieu primaire.

Dans le cas du régime milli pulsé, il a été montré que le traitement par laser permet, comme dans le cas du régime nano pulsé, d'enrichir la surface en chrome (Cr/Ni variant de 1 à 8) et la formation d'une couche d'oxyde Cr_2O_3 . Les épaisseurs de la couche d'oxyde varient entre

10 nm et 50 nm et sont donc logiquement plus épaisses que dans le cas du régime nano pulsé, en accord avec l'augmentation de la longueur de diffusion thermique. Elles sont également beaucoup moins uniformes chimiquement et microstructuralement et contiennent plus de nickel.

Les études des aérosols ont montré que le fer est vaporisé préférentiellement par rapport au chrome et au nickel, en régime nano pulsé, à puissance faible et taux de recouvrement variant de 50 % à 70 %. La vaporisation préférentielle du nickel par rapport au chrome n'a pas été observée. Ce phénomène n'est donc pas responsable de l'enrichissement en chrome en extrême surface. L'enrichissement en chrome se produit donc après l'application du laser, pendant la solidification (phénomènes de ségrégation) ou bien à l'état solide (phénomènes de diffusion) à haute température ($> 1000\text{ K}$).

La simulation des phénomènes thermo-physiques intervenant pendant l'interaction laser-matière dans le régime nano pulsé a permis de comprendre la chronologie de la formation d'un impact et d'accéder aux cinétiques des phénomènes :

La formation de la couronne résulte de l'interaction entre la solidification du bain liquide et l'éjection latérale du liquide sous l'effet de la pression de recul provoquée par la vaporisation. Les vitesses de solidification en régime nanoseconde sont supérieures à 1 m/s . Le front s'est déplacé de l'intérieur vers l'extérieur du cratère. C'est-à-dire que l'extrême-surface et la couronne se solidifient en dernier. Les gradients thermiques sont supérieurs à 10^9 K/s . Dans ces conditions, peu d'études de mécanismes de solidification existent dans la littérature.

En somme, dans certaines conditions de traitement de fusion superficielle par laser (puissance, taux de recouvrement, atmosphère, durée d'impulsion), la diminution de la teneur en fer en surface est due au fractionnement de cet élément par rapport au chrome et au nickel, la solidification front plan pousse la phase liquide vers la surface, qui se solidifie en dernier et l'enrichissement en chrome de cette phase liquide permet d'augmenter la teneur en cet élément en surface. Enfin, l'affinité du chrome avec l'oxygène et la stabilité thermodynamique du Cr_2O_3 favorise sa formation par diffusion de l'oxygène ambiant vers la surface enrichie en chrome.

Les analyses ont révélé que si la présence d'une couche de Cr_2O_3 additionnelle par rapport à la couche naturelle permettait de réduire le relâchement du nickel dans le milieu primaire, l'épaisseur de cette couche devait rester nettement inférieure à 100 nm pour rester uniforme et continue. Une trop grande épaisseur conduit à une interface entre le matériau de base et la matrice beaucoup moins diffuse chimiquement et donc certainement plus fragile. Par ailleurs, elle est associée à une couche beaucoup plus hétérogène en composition chimique et en microstructure qui présente de nombreuses fissures. Une trop grande épaisseur s'accompagne d'une zone d'appauvrissement en chrome de quelques dizaines de nanomètres. Pour compléter cette première analyse, il serait intéressant d'étudier la tenue mécanique de la couche d'oxyde notamment dans le cas d'une configuration courbe comme dans les tubes de générateur de vapeur.

Le critère retenu pour sélectionner les paramètres optimum du procédé a été la valeur maximale du rapport Cr/Ni obtenu. Les tests dans PETER ont démontré l'efficacité d'un tel traitement. Il serait néanmoins nécessaire de vérifier la pertinence du critère retenu en testant des échantillons traités dans d'autres conditions. Par exemple, l'utilisation d'un laser continu conduirait à des surfaces plus uniformes, permettant de valider l'influence de la rugosité sur le relâchement. Il faudrait néanmoins contrôler l'oxydation (en étant sous atmosphère pauvre en oxygène) pour éviter un emballement de la réaction exothermique voire une combustion de la surface lors du traitement.

Afin de mieux comprendre les mécanismes solidification, oxydation, diffusion et leur couplage selon le temps d'interaction, il serait pertinent de poursuivre les simulations numériques en traitant le cas multi-impact en régime nano pulsé, le régime milli pulsé et en introduisant, en plus des phénomènes thermiques et hydrodynamiques, la diffusion des éléments chimiques.

Dans une démarche de qualification industrielle du procédé de fusion superficielle par laser, il faudrait étudier la possibilité de traiter des pièces de grande taille et de géométrie complexe.

Références

Abraham GeogyJ. [et al.] Comparing reactivation behavior of TIG and laser beam welded alloy 690 [Revue]. - 2012. - Vol. 22. - pp. 427-432.

Abraham GeogyJ. [et al.] Electrochemical characterization of oxide film formed at high temperature on alloy 690 [Revue] // nuclear engineering and design. - 2011. - Vol. 243. - pp. 69-75.

Ahmed N. [et al.] The effects of microstructural features on the performance gap in corrosion resistance between bulk and HVOF sprayed inconel 625 [Revue] // Surface and Coatings Technology. - 2010. - pp. 2294-2301.

AK Steel Corporation 304/304L [Rapport]. - West Chester : AK Steel Corporation, 2007.

AK Steel Corporation 316/316L [Rapport]. - U.S.A : AK Steel Corporation, 2007.

Alberts D. [et al.] Analytical performance of pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for bulk and in-depth profile analysis of conductors and insulators [Article] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. - 2010. - 26. - pp. 776-783.

Allen G.C. [et al.] The oxidation of inconel-690 alloy at 600K in air [Revue] // Applied Surface Science. - 1988. - Vol. 31. - pp. 220-238.

Andersson J.O. [et al.] Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science [Revue] // Calphad. - 2002. - Vol. 26. - pp. 273-312.

Anisimov S.I. et Khokhlov V.A. Instabilities in laser-matter interaction [Ouvrage]. - [s.l.] : CRC Press, 1995.

ASN Autorité de Sûreté Nucléaire [En ligne]. - 09 02 2015. - 06 07 2015. - <http://www.asn.fr/var/asn/storage/images/media/images/generateurs-de-vapeur/schema-d-un-generateur-de-vapeur/394099-1-fre-FR/Schema-d-un-generateur-de-vapeur1.jpg>.

Baldrige T. [et al.] Laser cladding of Inconel 690 on Inconel 600 superalloy for corrosion protection in nuclear applications [Revue] // Optics and Lasers in Engineering. - 2013. - Vol. 51. - pp. 180-184.

Bao G, Yamamoto M. et Shinozaki K. Precipitation and Cr depletion profiles of inconel 182 during heat treatments and laser surface melting [Revue] // Journal of material processing Technology. - 2009. - Vol. 209. - pp. 416-425.

Bao G. [et al.] Stress corrosion cracking sealing in overlaying of Inconel 182 by laser surface melting [Revue] // Journal of materials Processing Technology. - 2006. - Vol. 173. - pp. 330-336.

Bao Gang [et al.] Modeling of precipitation and Cr depletion profiles of Inconel 600 during heat treatments and LSM procedure [Revue] // Journal of Alloys and Compounds. - 2006. - Vol. 419. - pp. 118-125.

Baudin Thierry Analyses EBSD - Principe et cartographies d'orientation [Revue]. - Paris : Techniques de l'ingénieur, 2010. - m4138.

Bertelli Felipe [et al.] Laser remelting of Al-1.5wt%Fe alloy surfaces: Numerical and experimental analyses [Revue] // Optics and Lasers in Engineering. - 2011. - Vol. 49. - pp. 490-497.

Bioulac M. [et al.] Replacement of alloy 600 by alloy 690 for steam generator tubes and closure heads in PWR. [Section]. - 2004.

Bonacina C. [et al.] Numerical solutions of phase change problems [Revue] // Journal of Heat and Mass Transfer. - 1973. - Vol. 16. - pp. 1825-1832.

Brandsen A.S. [et al.] Metal surface treatment and reduction in pitting corrosion of 304L stainless steel by excimer laser [Revue] // Journal of modern optics. - 1990. - 4 : Vol. 37. - pp. 813-828.

Brisset F [et al.] Microscopie électronique à balayage et Microanalyses [Ouvrage]. - [s.l.] : EDP SCIENCES, 2008.

Bulatov V., Khalmanov A. et Schechter I. Study of morphology of a laser produced aerosols plume by cavity ringdown laser absorption spectroscopy [Revue] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. - 2003. - Vol. 375. - pp. 1282-1286.

Cabrera N. et Mott N.F. Theory of the oxidation of metals [Revue] // reports on progress in Physics. - 1949. - Vol. 12. - pp. 163-184.

Carette F. Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateurs de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée [Ouvrage]. - Toulouse : Thèse INP Toulouse, 2002.

Carette Florence, Guinard Luc et Riquelme Emmanuel, Pieraggi, Bernard Corrosion et relâchement des produits de corrosion de l'alliage 690 en conditions représentatives des circuits primaires [Revue] // Matériaux. - 2002. - pp. 1-4.

Chartier Frédéric et Tabarant Michel Spectrométrie de masse à décharge lumineuse GDMS [Revue]. - Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2007. - p2649.

Chen B. [et al.] Surface vitrification of alloys by laser surface treatment [Revue] // Journal of alloys and compounds. - 2012. - Vol. 511. - pp. 215-220.

Chen Y. [et al.] Mapping and elemental fractionation of aerosols generated by laser breakdown ablation [Revue] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. - 2005. - Vol. 383. - pp. 1090-1097.

Cieslak M.J. [et al.] A melting and solidification study of alloy 625 [Revue] // Metallurgical Transaction. - 1988. - Vol. 19A. - pp. 2319-2331.

Clauzel M. [et al.] Correlation between Ni base alloy surface conditioning and cation release mitigation in primary coolant [Conférence]. - NPC Quebec City : [s.n.], 2010.

Combrade P. [et al.] Oxidation of Ni base alloys in PWR water: oxide layers and associated damage to the base metal [Revue] // Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors. - 2005. - pp. 883-890.

Conde A., Garcia I. et de Damborenea J.J. Pitting corrosion of 304 stainless steel after laser surface melting in argon and nitrogen atmospheres [Revue] // Corrosion science. - 2001. - Vol. 43. - pp. 817-828.

Cooper K.P., Slebodnick P. et Thomas E.D. Seawater corrosion behavior of laser surface modified Inconel 625 alloy [Revue] // Materials science and Engineering. - 1996. - Vol. A206. - pp. 138-149.

Coriou [et al.] Corrosion fissurante sous contrainte de l'inconel dans l'eau à haute température [Rapport]. - Saclay : CEA, 1959.

Cui C. [et al.] Microstructure evolution on the surface of stainless steel by Nd:YAG pulsed laser irradiation [Revue] // Applied Surface Science. - 2008. - Vol. 254. - pp. 3442-3448.

Cui C.Y. [et al.] Microstructure and corrosion behavior of the AISI 304 stainless steel after Nd:YAG pulsed laser surface melting [Revue] // Surface and Coatings Technology. - 2011. - Vol. 206. - pp. 1146-1154.

Dal Morgan Modélisation magnéto-thermohydraulique d'une pièce soumise à un procédé de soudage TIG et estimation d'évolution d'un front de fusion [Ouvrage]. - [s.l.] : Université Bretagne Sud, 2011.

Delabrouille F. [et al.] Effect of chromium content and strain on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurized water reactors [Revue] // Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors. - [s.l.] : The minerals, metals and materials society, 2005. - pp. 903-911.

Delabrouille F. Caractérisation par MET de fissures de corrosion d'alliages à base nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu [Ouvrage]. - Toulouse : Thèse INP Toulouse, 2004.

Deleume J. Facteurs métallurgiques et mécaniques contrôlant l'amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l'alliage 718 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression [Ouvrage]. - Toulouse : Thèse INP Toulouse, 2007.

Destre D et Izard J.-P. Constructions des centrales REP - Equipements primaires [Revue] // Techniques de l'ingénieur. - 2012. - BN 3 270v2. - pp. 1-20.

Dewalle Pascale Caractérisation des aérosols émis par interaction laser-matière dans le cadre d'expériences de décapage de peintures par laser [Ouvrage]. - Nanterre : Université Paris Ouest Nanterre La Défense, 2009.

Dupeux M. Aide-mémoire Science des matériaux [Ouvrage]. - Paris : Dunod, 2004. - 2e.

Dutta R.S., Tewari R. et De P.K. Effect of heat-treatment on the extent of chromium depletion and caustic corrosion resistance of alloy 690 [Revue] // Corrosion science. - 2007. - Vol. 49. - pp. 303-318.

Emi T., Boorstein W. M. et Pehlke R. D. Absorption of gaseous oxygen by liquid iron [Revue] // Metallurgical Transactions. - 1974. - Vol. 5. - pp. 1959-1966.

England Diane M. et Virkar Anil V. Oxidation kinetics of some nickel based superalloy foils and electronic resistance of the oxide scale formed in air - part I [Revue] // Journal of the electrochemical society. - 1999. - 9 : Vol. 146. - pp. 3196-3202.

Engler Nathalie, Brun Christian et Guillodo Michael Optimization of SG Tubes Prefilming Process to Reduce Nickel Release. [Rapport]. - Areva NP, Paris la défense : [s.n.], 2008.

Escobar Galindo R. [et al.] Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques [Article] // Trends in Analytical Chemistry. - 2009. - 4 : Vol. 28. - pp. 494-505.

Francis J.M., Jutson J.A. et Buddery J.H. An oxidation study of Ni-Cr-Fe alloys in carbon dioxide at 800 to 1000°C [Revue] // Journal of Materials science 2. - 1967. - Vol. 2. - pp. 78-87.

Gardey Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire - Contribution à la compréhension des mécanismes [Ouvrage]. - Paris : Thèse UPMC, 1998.

Girardot J Interaction laser/matière en régime de perçage par percussion - analyse expérimentale, modélisation et simulation numérique [Ouvrage]. - Paris : Arts et Métiers ParisTech, 2014.

Glicksman M. E. Principles of Solidification - An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts [Ouvrage]. - Springer New York Dordrecht Heidelberg London : Springer, 2011.

Greene J.E. [et al.] Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering [Revue] // Applied Physics Letters. - 1995. - Vol. 67. - pp. 2928-2930.

Guéneau C. [et al.] FUELBASE, TAF-ID Databases and OC Software: Advanced Computational Tools to Perform Thermodynamic Calculations on Nuclear Fuel Materials [Revue] // Proceedings ERMSAR. - Marseille : [s.n.], 24-26 03 2015.

Guinard L. [et al.] Effect of surface passivation of inconel 690 on oxidation in primay circuit conditions [Rapport]. - Les Renardières : EDF, 2000.

Haynes International Haynes 230 alloy [Rapport]. - U.S.A : Haynes International, 2009.

Hemmi Y [et al.] Electrochemical considerations regarding general corrosion of materials in a BWR primary circuit [Article] // Journal of Nuclear Science ad technology. - 15 03 2012. - pp. 37-41.

Herve P. Mesure de l'émissivité thermique [Revue] // Techniques de l'ingénieur. - 2005. - r2737.

Hirano K, Fabbro R et Muller M Experimental determination of temperature threshold for melt surface deformation during laser interaction on iron at atmospheric pressure. [Revue] // Applied Physics. - 2011. - Vol. 44. - p. 435402.

Jervis T.R., Frydrych D.J. et BAER D.R. Effect og excimer laser melting on the near surface chemistry and corrosion properties of AISI 304 stainless steel [Revue] // Materials Letters. - 1988. - 7 : Vol. 6. - pp. 225-228.

John Sedriks A. Corrosion of stainless steels [Ouvrage]. - [s.l.] : John Wiley & Sons, 1975. - pp. 82-95.

Jouvard J.M., Soveja A. et L. Lavis Traitement de surface métallique induit par faisceau laser Nd:YAG Q-switch de marquage : modélisation d'un impact laser [Conférence]. - Albi : JITH, 2007.

Kamachi Mudali U., Dayal R.K. et Goswami G.L. Laser surface melting for improving intergranular corrosion resistance of cold worked and sensitised type 316 stainless steel [Revue] // Anti-Corrosion Methods and Materials. - 1998. - 3 : Vol. 45. - pp. 181-188.

Karlik Miroslav et Jouffrey Bernard Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) [Revue]. - Paris : Techniques de l'Ingénieur. - m4136.

Khalfaoui Traitement thermique de refusion superficielle par laser à excimers (KrF) de l'alliage de magnésium RZ5 [Conférence] // 12èmes Journées Internationales de Thermique. - Tanger : [s.n.], 2005. - pp. 223-226.

Klien S., Hanisch T.F. et Surberg C.H. Tribology of laser-smoothed non-metallic surfaces [Conférence]. - Vienne, Autriche : Viennano, 2009.

Kuang W. [et al.] The mechanism of oxide film formation on Alloy 690 in oxygenated high temperature water [Revue] // Corrosion science. - 2011. - Vol. 53. - pp. 3853-3860.

Laghoutaris P. Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes [Ouvrage]. - Paris : Thèse Mines Paristech, 2009.

Laurens P, Dubouchet C. et Kechemair D Application des lasers aux traitements de surface [Revue] // Techniques de l'Ingénieur. - 1995. - M 1643.

Lavis L. [et al.] Oxidation of cp titanium assisted by an Nd:YAG pulsed laser: importance of the laser-power density on the rate of oxygen absorbed by the substrate [Revue] // Lasers in Engineering. - 2003. - Vol. 13. - pp. 127-141.

Lefaix-Jeuland H. [et al.] Oxidation kinetics and mechanisms of Ni-base alloys in pressurised water reactor primary conditions: Influence of subsurface defects [Revue] // Corrosion Science. - 2011. - Vol. 53. - pp. 3914-3922.

Leitz K. H. [et al.] Metal ablation with short and ultrashort laser pulses [Revue] // Physics Procedia. - 2011. - Vol. 12. - pp. 230-238.

Lemmon E. W. et Jacobsen R.T. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon and air [Revue] // International Journal of Thermophysics. - 01 2004. - 1 : Vol. 25. - pp. 21-69.

Lesoult G Solidification-Cristallisation et microstructures [Revue] // Techniques de l'Ingénieur. - 1986. - M 58. - pp. 1-28.

Lim Pitting corrosion of the laser surface melted alloy 600 [Revue] // Journal of Nuclear Materials. - 2005. - pp. 65-72.

Lim Y.S., Kim J.S. et Kwon H.S. Effects of sensitization treatment on the evolution of Cr carbides in rapidly solidified Ni-base alloy 600 by a CO₂ laser beam [Revue] // Material Science and Engineering. - 2000. - pp. 192-200.

Lim Y.S., Kim J.S. et Kwon H.S. Particle formation in the rapidly solidified zone of alloy 600 surface melted by CO₂ laser beam [Revue] // Metallurgical and Materials Transactions. - 2001. - pp. 1248-1251.

Lim Y.S., Kim J.S. et Kwon H.S. Pitting corrosion of the laser surface melted alloy 600 [Revue] // Journal of Nuclear Materials. - 2005. - pp. 65-72.

Liu Z. [et al.] Laser-induced microstructural modification for corrosion protection [Revue] // Mechanical Engineering Science. - 2010. - C : Vol. 224. - pp. 1073-1085.

Lopez H.F. et Ferguson J.B. Crackig behavior in Inconel Alloy 690 : Role of the environment in high temperature H₂-supersaturated steam [Revue] // Structural Integrity and Fracture. - 2004.

Lukas H, Fries S.G. et Sundman B Computational Thermodynamics: The Calphad Method [Ouvrage]. - [s.l.] : Cambridge, 2007.

Machet A. Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température [Ouvrage]. - Paris : Thèse UPMC, 2004.

Malicrot A Etude de la formation et des propriétés physiques des zones fondues dans le cas d'assemblage du tantale avec l'alliage de titane TA6V [Ouvrage]. - Le Creusot : Université de Bourgogne, 2008.

Marchetti L. [et al.] XPS study of Ni-base alloys oxide films formed in primary conditions of pressurized water reactor [Revue] // Surface and Interface Analysis. - 2015. - Vol. 47. - pp. 632-642.

Marchetti L. Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes [Ouvrage]. - Saint-Etienne : Thèse - Ecole des Mines, 2007.

Martinelli L., Ballaud-Célérier, F. [et al.] Oxidation mechanism of a Fe–9Cr–1Mo steel by liquid Pb–Bi eutectic alloy Part I, Part II, Part III [Revue] // Corrosion science. - 2008. - Vol. 50. - pp. 2523-2559.

Mayer A. Fessenheim.org [En ligne]. - 07 11 2008. - 03 07 2015. - <http://www.fessenheim.org/thumb.php?bild=http://www.fessenheim.org/images/upload/comment-fonctionne-cnpe.jpg&size=700>.

Merlin J. et Dietz J. Intéret et difficultés de la mise e oeuvre du traitement thermique des matériaux métalliques par lasers [Revue] // Revue de physique appliquée. - 1987. - Vol. 22. - pp. 735-745.

Moëglen M. Modification de la réactivité de surface d'un alliage base nickel afin de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée [Rapport]. - Saclay : Thèse Université de Grenoble, 2015.

Mokadem S Epitaxial laser treatment of single crystal nickel-base superalloys [Ouvrage]. - Lausanne : Thèse EPFL, 2004.

Morville S. Modélisation multiphysique du procédé de fabrication directe par projection laser en vue d'améliorer l'état de surface final [Ouvrage]. - [s.l.] : SICMA, 2013.

Motorin V.I. et Musher S.L. Stability of liquefaction front in fast joule heating [Revue] // Sov. Physics Tech Physics. - 1982. - Vol. 27. - pp. 726-728.

Mott N.F. The theory of the formation of protective oxide films on metals.—III [Revue] // Transactions of the Faraday Society. - 1947. - Vol. 43. - pp. 429-434.

Moulin G. et Marcus P. Influence of laser melting treatment on surface composition of Fe-17Cr-13Ni single crystal alloy-Part2 Surface segregation of nitrogen and sulphur [Revue] // Materials Science and Technology. - 1990. - Vol. 6. - pp. 107-112.

Moulin G., Siffre J.M. et Marcus P. Influence of laser melting treatment on surface composition of Fe-17Cr-13Ni single crystal alloy-Part1 Oxidation during laser treatment [Revue] // Materials Science and technology. - 1990. - Vol. 6. - pp. 100-106.

Muller M. Étude du processus d'initiation par laser de la combustion d'un alliage métallique sous atmosphère d'oxygène [Ouvrage]. - Paris : ENSMA, 2013.

Pacquentin W. [et al.] Renforcement de la résistance à la corrosion localisée de l'acier inoxydable 304L grâce au traitement de surface par laser impulsif [Revue] // Revue de Métallurgie. - 2013. - Vol. 110. - pp. 175-183.

Pacquentin W. Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables [Rapport]. - Gif-sur-Yvette : CEA Saclay, 2012.

Pacquentin W., Caron N et Oltra R Nanosecond laser surface modification of AISI 304L stainless steel: influence the beam overlap on pitting corrosion resistance [Revue] // Applied Surface Science. - 2014. - 288. - pp. 34-39.

Page R.A. et McMin A. Relative stress corrosion susceptibilities of alloys 690 and 600 in simulated boiling water reactor environments [Revue] // metallurgical transaction. - may 1986. - Vol. 17A. - pp. 877-887.

Panter J. Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 600 et 690 en milieu primaire de réacteur à eau sous pression (REP) - Influence des procédés de fabrication des tubes de générateurs de vapeur sur la phase d'amorçage [Ouvrage]. - Toulouse : Thèse - INP Toulouse, 2002.

Paqueton Henri et Ruste Jacky Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement [Revue]. - Paris : Techniques de l'ingénieur, 2006. - P865v2.

Pedraza A. J. [et al.] Laser enhanced adhesion of copper films to sapphire substrates [Article] // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 1988. - Vol. 6. - pp. 1763-1767.

Peyre P. et Vignal V. Traitements de surface par laser et tenue à la corrosion aqueuse [Revue] // Techniques de l'Ingénieur. - 2012. - 1580 : Vol. COR. - pp. 1-10.

Proust A. [et al.] Determination of the kinetics of oxidation and cation release of Ni base alloys in PWR primary coolant [Rapport]. - France : [s.n.], 2008.

Raphet Bernard Etats de surface - Mesures [Revue]. - Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2006. - r1231.

Rebak P.B. et Hua F.H. The role of hydrogen and creep in intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 and alloy 690 in PWR primary water environments - a review [Revue] // proceedings of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals. - 2004. - Vol. 2. - pp. 19-23.

Reinhart G. Dynamique de formation de la microstructure de solidification d'alliages métalliques : caractérisation par imagerie X synchrotron [Ouvrage]. - Aix - Marseille : Université Paul Cezanne Aix - Marseille III, 2006.

Rives C. [et al.] surface passivation of inconel 690 using gas - phase and flowing post - discharge oxidations [Conférence] // 8th International Conference on Nuclear Engineering. - Baltimore : ASMS, 2000.

Sabioni A.C.S [et al.] Diffusion of nickel in single- and polycrystalline Cr₂O₃ [Revue] // Philosophical Magazine. - 2008. - 3 : Vol. 88. - pp. 391-405.

Scheil E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung [Revue] // Metallkunde. - 1942. - Vol. 34. - pp. 70-74.

Schreck Laser-assisted structuring of ceramic and steel surfaces for improving tribological properties [Revue] // Applied Surface Science. - 2005.

Semak V. V. et Dahotre N. B. Lasers in Surface Engineering - Chapter 2 : Laser Surface Texturing [Ouvrage] / éd. Dahotre N. B. et Sudarshan T. S.. - [s.l.] : ASM International, 1998. - Vol. Surface Engineering Series, Vol 1 (Book 1) : pp. 35-67.

Semak V.V. [et al.] Weld pool oscillations in laser spot welding [Conférence]. - San Diego : Proceedings of ICALEO, 1995.

Sennour M. [et al.] A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor [Revue] // Journal of Nuclear Materials. - 2010. - 402. - pp. 147-156.

Shin Effect of laser surface modification on the corrosion resistance of alloy 600 [Revue] // Surface and coatings technology. - 1998. - pp. 94-100.

Soustelle C., Foucault M. et Combrade P. PWSCC of alloy 600 a parametric study of surface film effects [Conférence] // Ninth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems - Water reactors. - Newport Beach, USA : Minerals, metals and materials society, 1999. - pp. 105-113.

Soveja A.F. Modélisation du processus de texturation par faisceau laser : approches expérimentale et numérique [Ouvrage]. - Dijon : Université de Bourgogne, 2007.

Special Metals Corporation Alloy 800H & 800HT [Rapport]. - U.S.A : Special Metals Corporation, 2004.

Special Metals Corporation Inconel alloy 617 [Rapport]. - U.S.A : Special Metals Corporation, 2005.

Special Metals Corporation Inconel Alloy 600 [Rapport]. - U.S.A : Special Metals Corporation, 2008.

Special Metals Corporation Inconel alloy 625 [Rapport]. - U.S.A : Special Metals Corporation, 2013.

Special Metals Corporation Inconel alloy 690 [Rapport]. - U.S.A. : Special Metals Corporation, 2009.

Stokes The influence of Laser Surface Treatment on the high temperature oxidation of Cr₂O₃-forming alloys [Revue] // Materials Science and Engineering. - 1989.

Stott The influence of laser surface treatment on the high temperature oxidation of Cr₂O₃-forming alloys [Revue] // Materials Science and Engineering. - 1987. - pp. 163-169.

Suh Investigation of IGSCC behavior of sensitized and laser-surface-melted Alloy 600 [Revue] // Material Science and Engineering. - 1998. - pp. 67-75.

Vedat Akgün O., Ürgen M. et Cakir A.F. The effect of heat treatment on corrosion behavior of laser surface melted 304L stainless steel [Revue] // Materials Science and Engineering. - 1995. - 203 : Vol. A. - pp. 324-331.

Voisey Inhibition of metal dusting of Alloy 800H by laser surface melting [Revue] // Applied surface science. - 2006.

Voisey K.T., Liu Z. et Stott F. H. Inhibition of metal dusting of Alloy 800H by laser surface melting [Revue] // Applied surface science. - 2006. - 252. - pp. 3658-3666.

von Allmen M. Laser drilling velocity in metals [Revue] // Journal of Applied Physics . - 1976. - Vol. 47. - pp. 5460-5463.

Yasa E. et Kruth J.-P. investigation of laser and process parameters for Selective Laser Erosion [Revue] // Precision Engineering. - 2010. - 34. - pp. 101-112.

Yilbas B.S., Khaled M. et Gondal M.A. Electrochemical response of laser surface melted inconel alloy [Revue] // Optics and Lasers in Engineering. - 2001. - 36. - pp. 269-276.

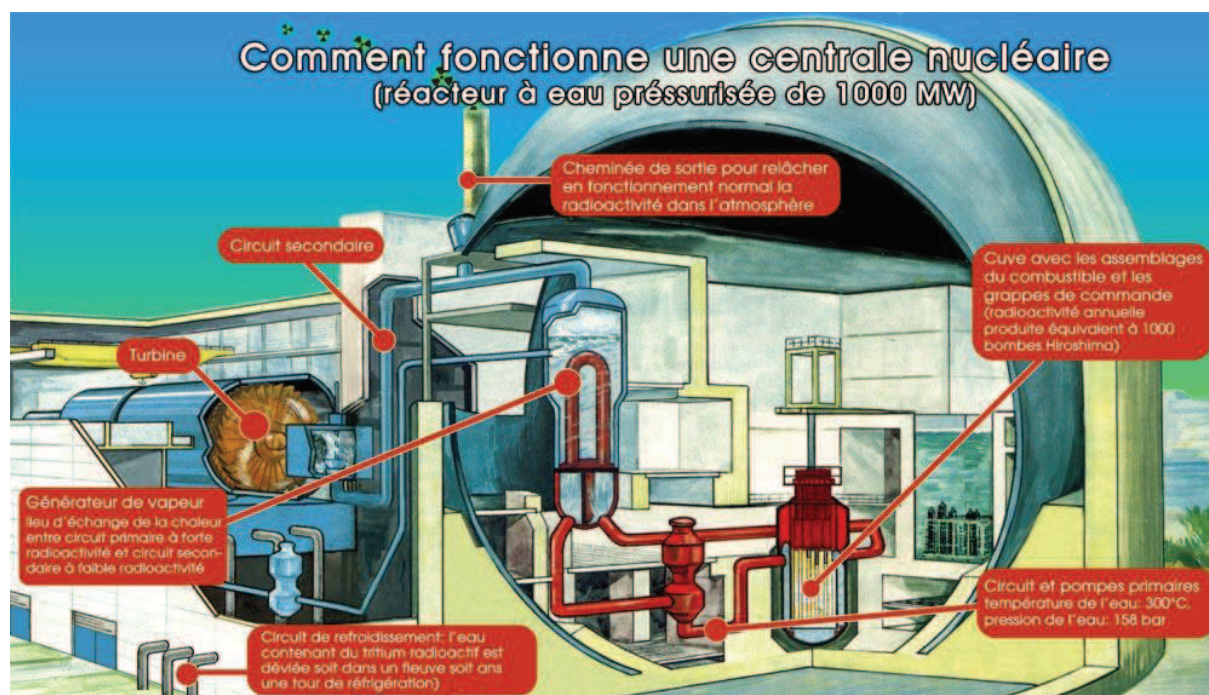
Yin Y. F. et Faulkner R. G. Model predictions of grain boundary chromium depletion in Inconel 690 [Revue] // Corrosion Science. - 2007. - pp. 2177-2197.

Annexes

Annexe 1 : Propriétés mécaniques de l'alliage 690 en fonction de la température (Special Metals Corporation, 2009).

Température (°C)	Module d'Young (GPa)	Module de cisaillement (GPa)	Coefficient de poisson (–)
21	206.9	79.3	0.30
93	202.0	78.3	0.29
204	196.5	75.5	0.30
316	190.3	72.4	0.31
427	183.4	70.0	0.31
538	174.4	67.2	0.30
619	164.8	64.5	0.28
760	155.1	60.7	0.28
871	146.9	56.5	0.30
982	136.5	50.7	0.33
1093	125.5	46.2	0.36

Annexe 2 : Schéma de fonctionnement d'une centrale nucléaire (Mayer, 2008).

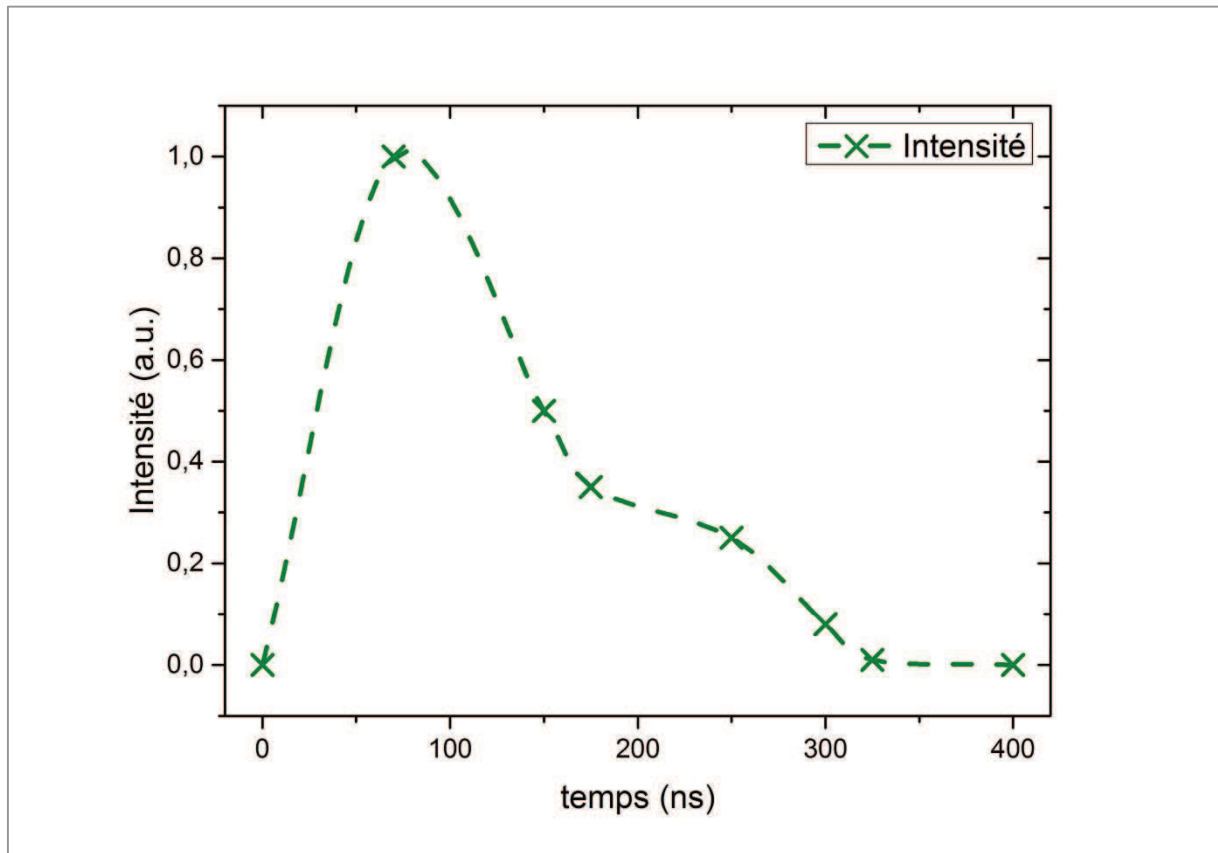


Dans les centrales REP françaises, il y a trois ou quatre générateurs de vapeur selon la puissance nominale de la centrale. Le circuit primaire et les générateurs de vapeur sont implantés à l'intérieur d'une enceinte de confinement qui est traversée par les tuyauteries d'alimentation en eau et d'évacuation de la vapeur des générateurs de vapeur. Une telle disposition permet d'éviter un transfert d'eau du circuit primaire à l'extérieur de l'enceinte de confinement tant que l'étanchéité des tubes des générateurs de vapeur est assurée. La surface d'échange entre le circuit primaire et le circuit secondaire est de l'ordre de 5 000 m² par générateur de vapeur. Le débit d'alimentation en eau du circuit secondaire est d'environ 1800 tonnes/heure par GV à pleine puissance.

Il existe plusieurs milliers de tubes par générateur de vapeur (constituant un "faisceau tubulaire"), à l'intérieur desquels circule l'eau du circuit primaire, maintenue sous haute pression (150 à 157 *bar*) transmettant sa chaleur à l'eau du circuit secondaire qui se vaporise. La pression vapeur au secondaire des GV est de l'ordre de 68 à 78 *bar*.

Les tubes sont de faible diamètre (de 19 *mm* ou 22,2 *mm* suivant les modèles), ce qui leur permet d'avoir une paroi mince (0,9 *mm* à 1,3 *mm*), la résistance thermique de paroi étant déterminante pour le dimensionnement de la surface d'échange (Destre, et al., 2012).

Annexe 3 : Répartition temporelle de l'intensité du faisceau laser pendant une impulsion.

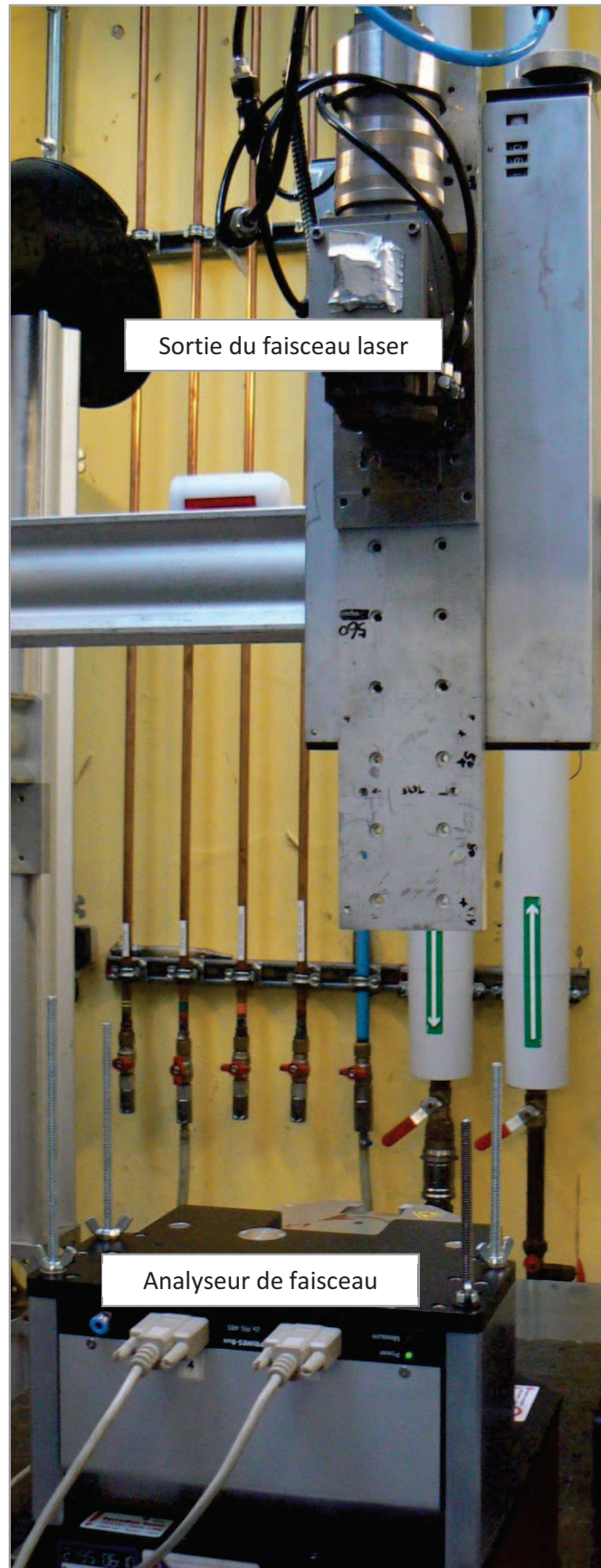


Annexe 4 : Analyses des filtres par ICP. Observation de la répétabilité de la récupération des aérosols sous argon pour deux traitements laser.

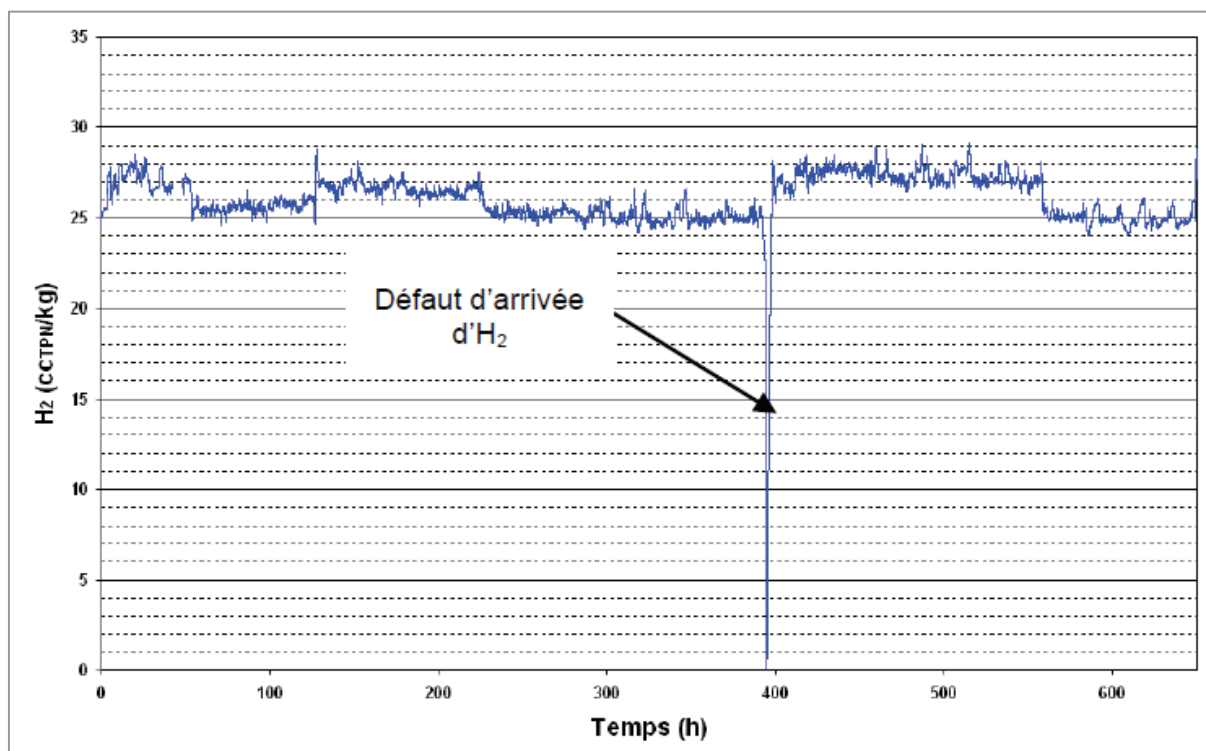
n°	LR (%)	P (W)	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Mo	Ni
1	70	8.8	0	0	0.6	0.2	0.2	24.2	0	14.8	0.2	59.7
2	70	8.8	0	0	0.5	0.2	0.2	27.3	0	16.1	0.2	55.4
3	70	8.8	0	0	0.4	0.3	0.3	26.7	0	17.0	0.3	55.1
4	70	8.8	0	0	0.7	0.3	0.3	28.1	0	14.7	0.3	55.6
5	70	8.8	0	0	1.0	0.3	0.3	26.2	0	17.6	0.3	54.3
6	70	8.8	0	0	0.5	0.2	0.2	27.4	0	17.2	0.2	54.2
moy	70	8.8	0	0	0.8	0.3	0.2	28.2	0	14.5	0.2	55.8
ec	70	8.8	0	0	0.4	0.1	0.1	2.0	0	3.6	0.1	2.7

n°	LR (%)	P (W)	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Mo	Ni
1	90	12.4	0	0	0.7	0.1	0	24.9	0	9.2	0.2	64.8
2	90	12.4	0	0	0.2	0	0.2	30.8	0	8.6	0.1	60.1
3	90	12.4	0	0	0.3	0.1	0	29.7	0	8.8	0	61.1
4	90	12.4	0	0	1.9	0.2	0	30.3	0	8.8	0	58.9
5	90	12.4	0	0	0.8	0.2	0	30.8	0	8.7	0	59.5
6	90	12.4	0	0	1.2	0.1	0	30.7	0	8.8	0	59.2
moy	90	12.4	0	0	0.8	0.1	0	29.5	1.7	8.8	0.1	60.6
ec	90	12.4	0	0	0.5	0	0.1	1.54	1.3	0.1	0.1	1.56

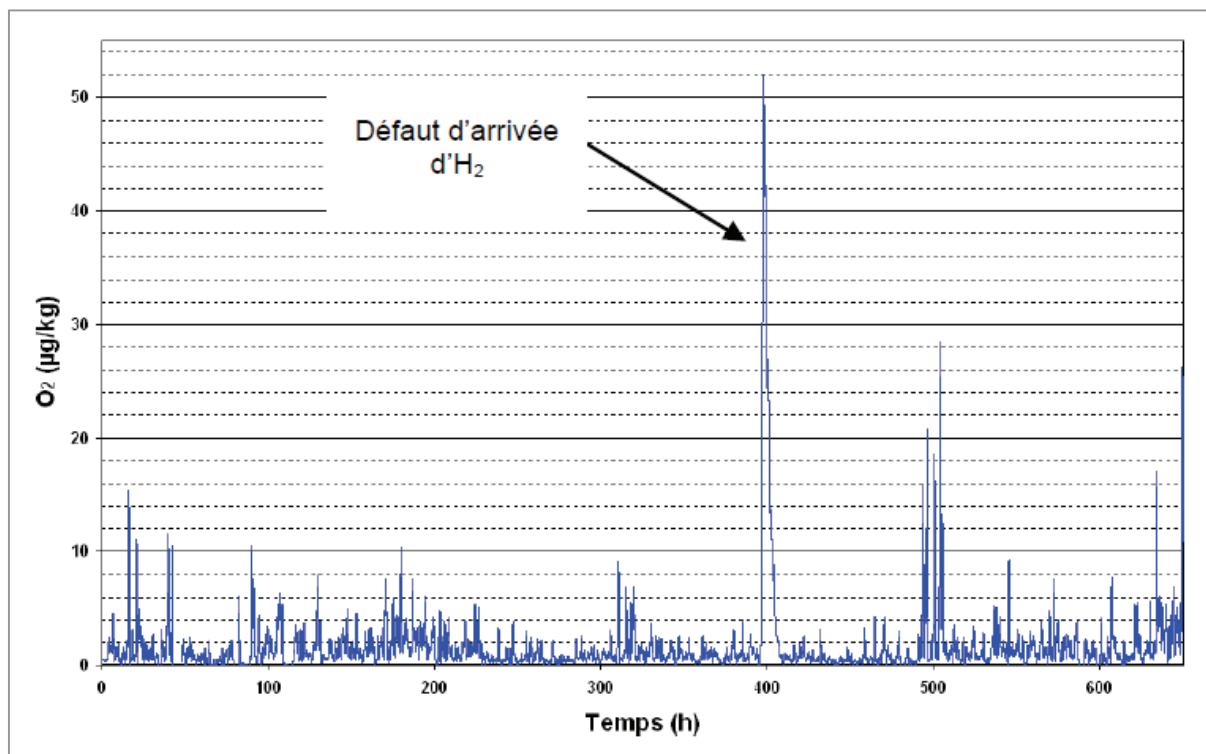
Annexe 5 : Photo du montage d'analyse de la puissance du faisceau laser milli pulsé installé dans un local laser fermé.



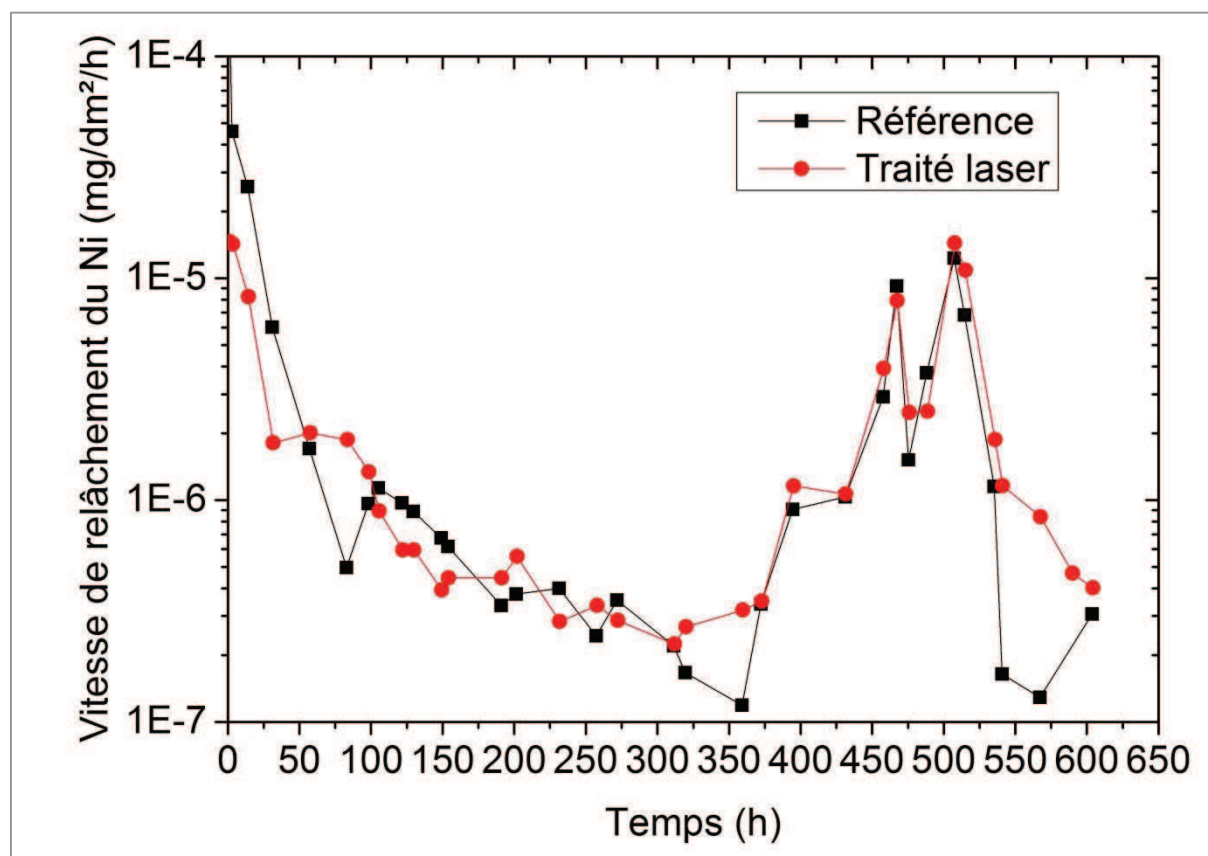
Annexe 6 : Teneur en hydrogène dans PETER durant l'essai.



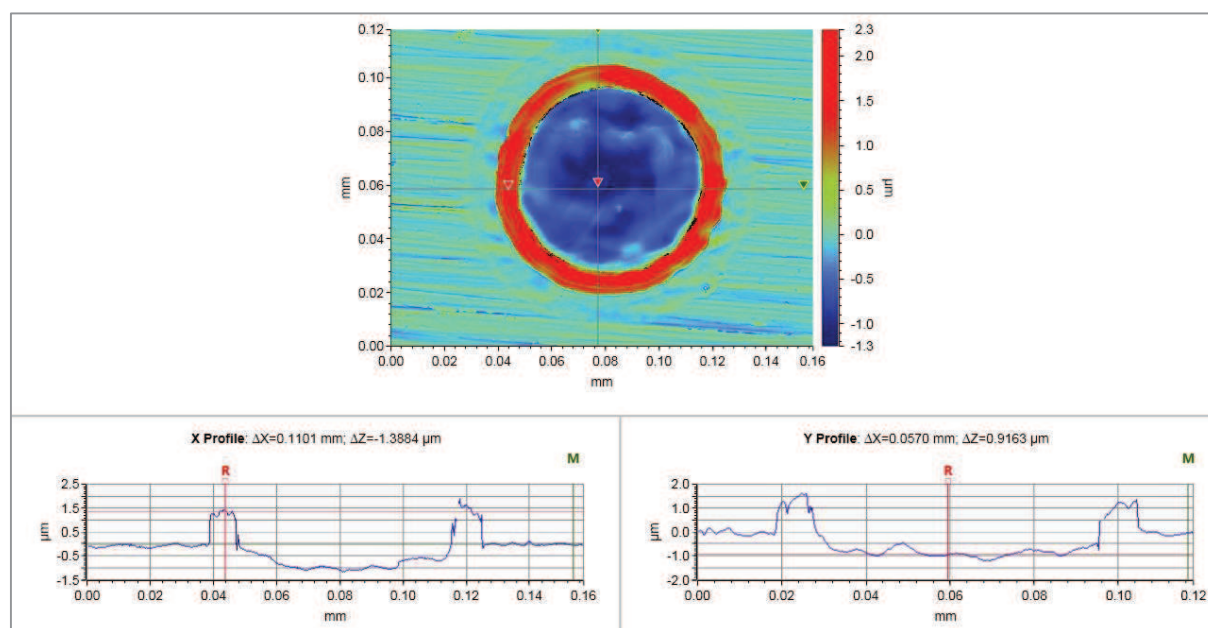
Annexe 7 : Teneur en oxygène dans PETER durant l'essai.



Annexe 8 : Vitesse de relâchement du nickel au cours du temps pendant la phase nominale.

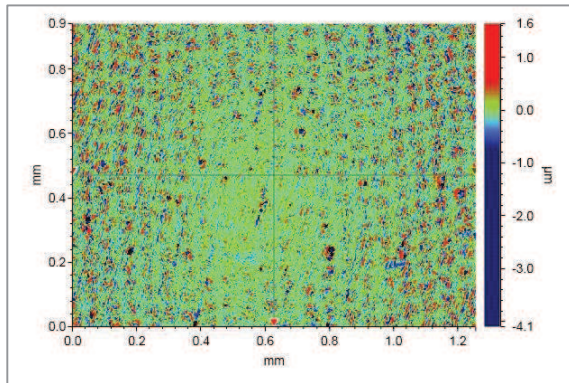


Annexe 9 : Mesure de la hauteur de la couronne et de la profondeur d'un impact laser nano pulsé pour une puissance de 16 W.

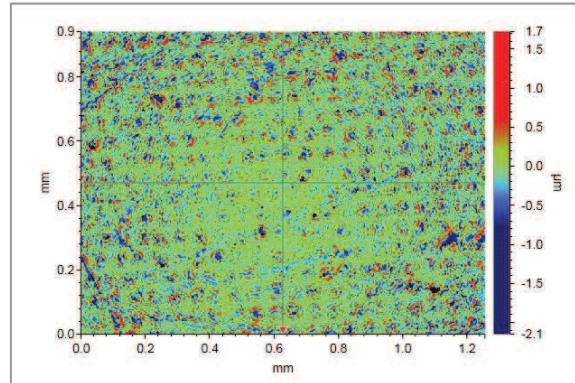


Annexe 10 : Observations de surface de surfaces traitées avec un taux de recouvrement de 50 %. (Microscope interférométrique).

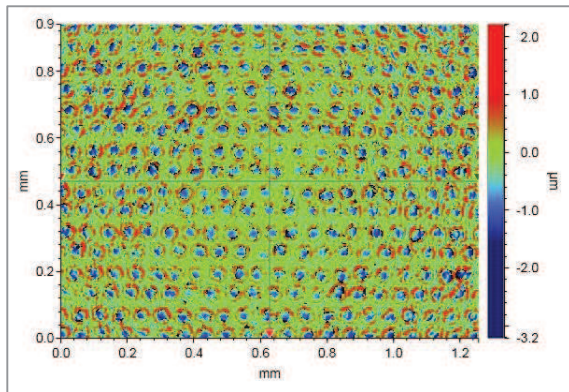
(a) $P = 7 \text{ W} - \text{LR} = 50 - \times 20$



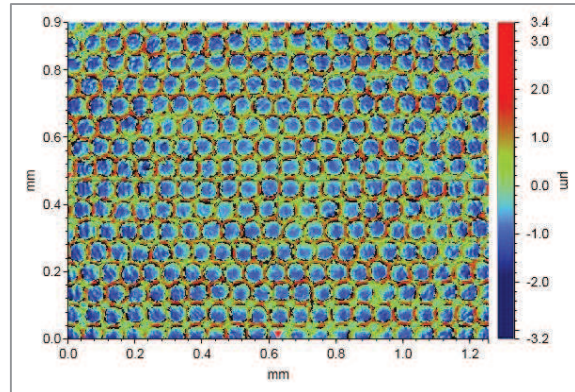
(b) $P = 8.8 \text{ W} - \text{LR} = 50 - \times 20$



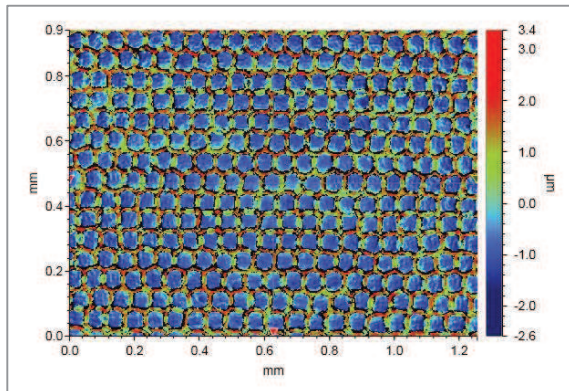
(c) $P = 10.6 \text{ W} - \text{LR} = 50 - \times 20$



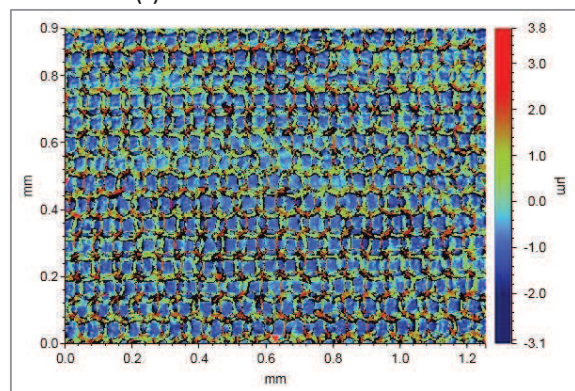
(d) $P = 12.4 \text{ W} - \text{LR} = 50 - \times 20$



(e) $P = 14.2 \text{ W} - \text{LR} = 50 - \times 20$

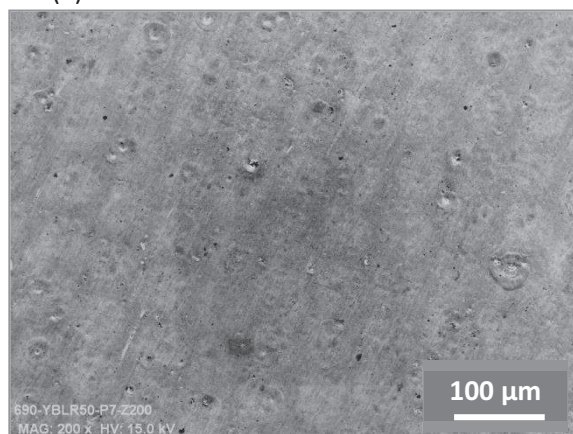


(f) $P = 16 \text{ W} - \text{LR} = 50 - \times 20$

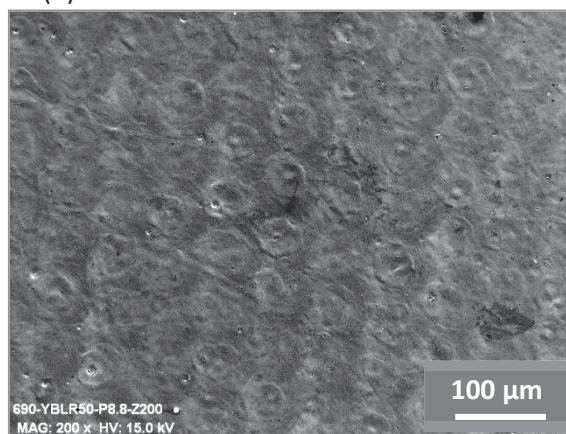


Annexe 11 : Observations microstructurales de surfaces traitées avec un taux de recouvrement de 50 %.

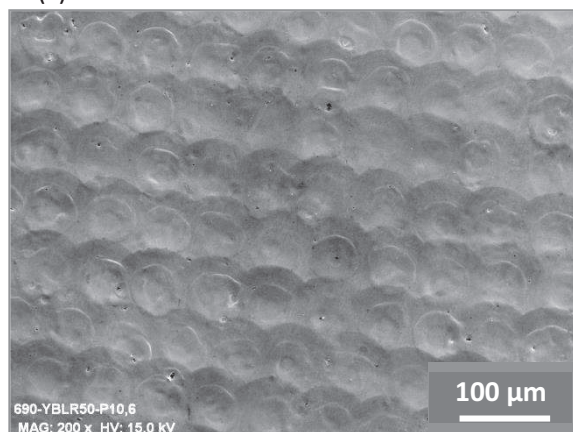
(a) P = 7 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x200



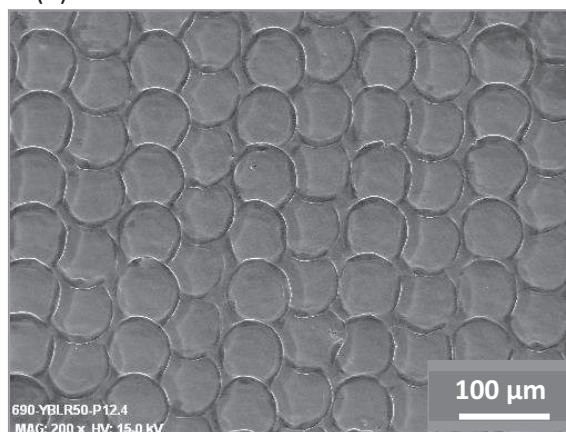
(b) P = 8.8 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x200



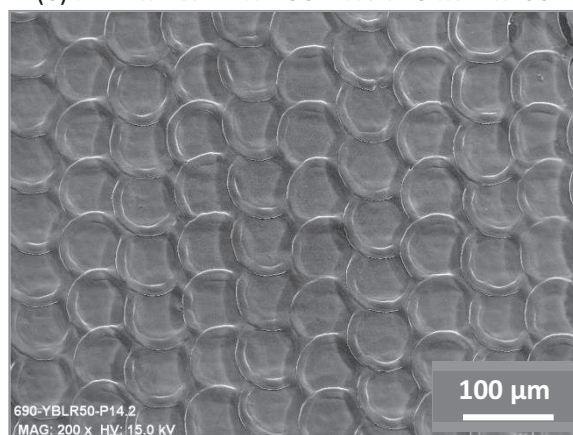
(c) P = 10.6 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x200



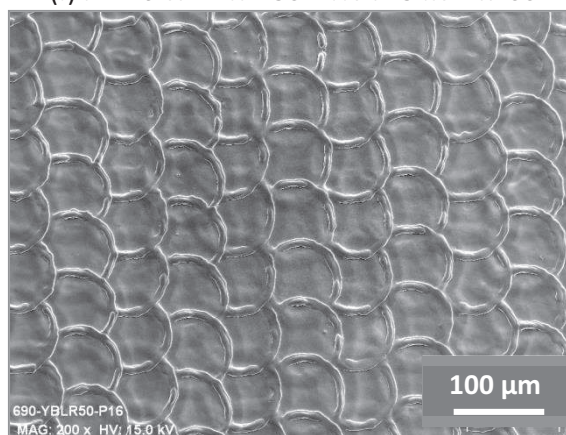
(d) P = 12.4 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x200



(e) P = 14.2 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x200



(f) P = 16 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x200

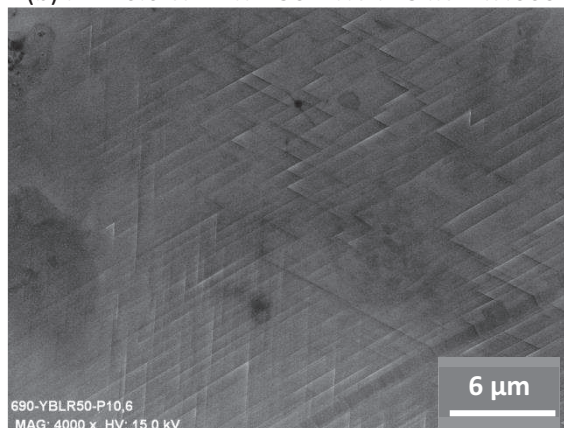


Annexe 12 : Observations microstructurales des marches visibles à fort grandissement sur des surfaces traitées avec un taux de recouvrement de 50 %.

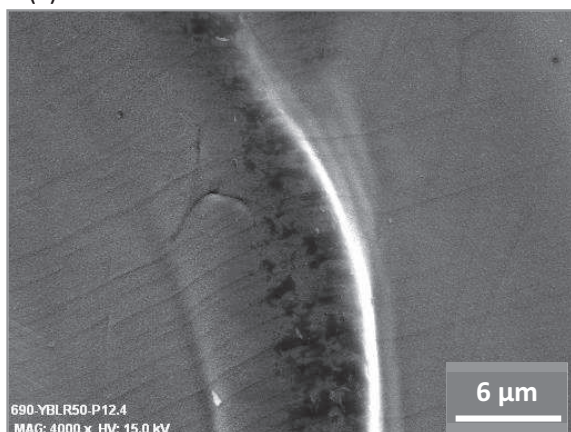
(a) P = 10.6 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x4000



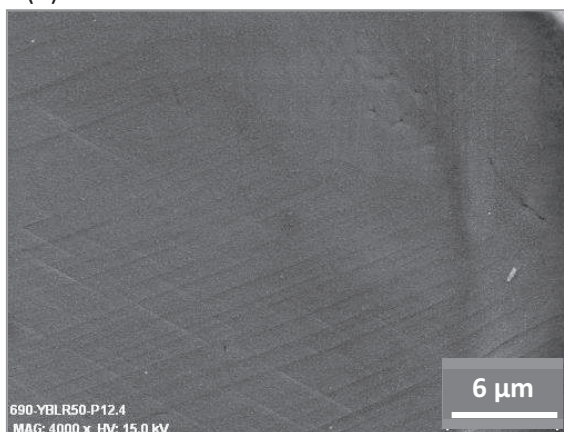
(b) P = 10.6 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x4000



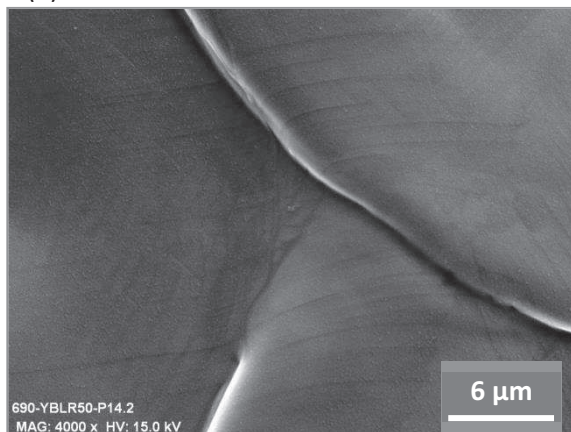
(c) P = 12.4 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x4000



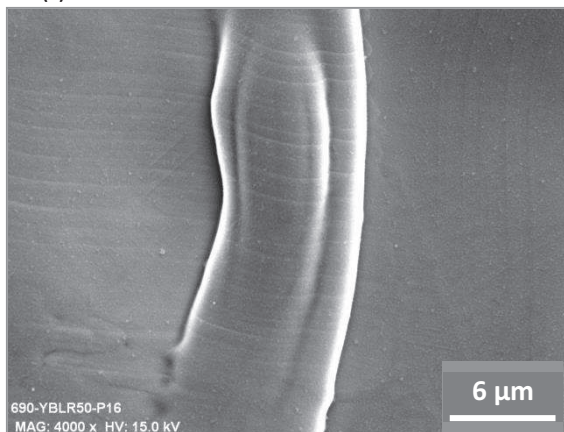
(d) P = 12.4 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x4000



(e) P = 14.2 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x4000

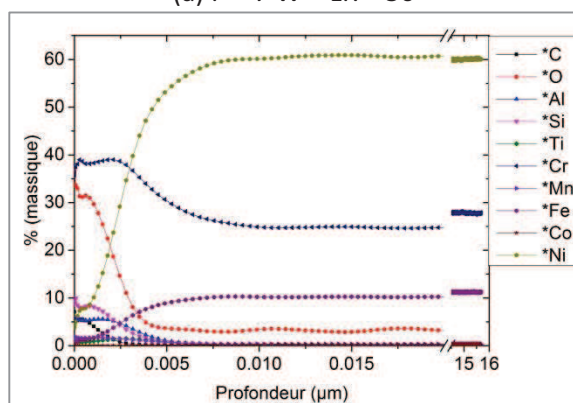


(f) P = 16 W – LR = 50 – HV : 15 kV – x4000

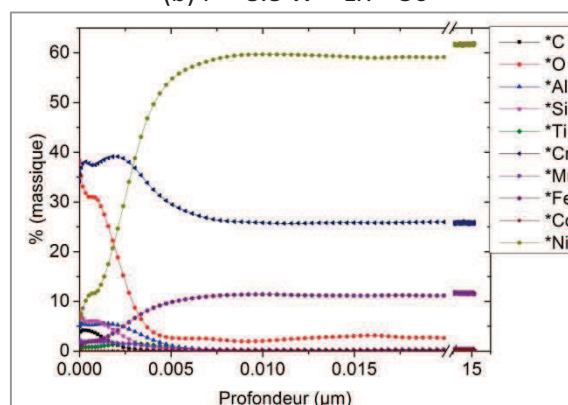


Annexe 13 : Profils de composition chimique des échantillons traités au laser avec un taux de recouvrement de 50 %.

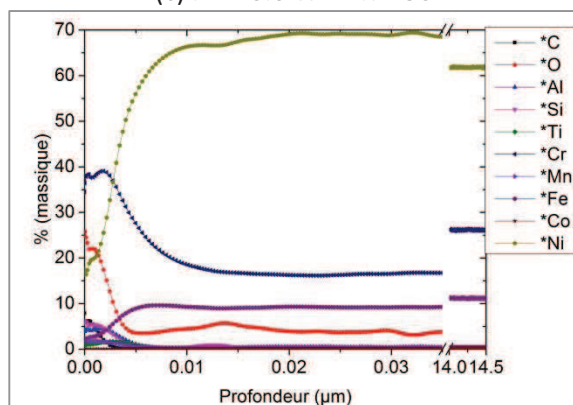
(a) P = 7 W – LR = 50



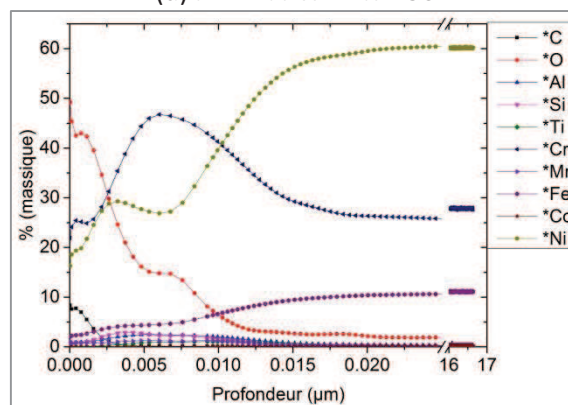
(b) P = 8.8 W – LR = 50



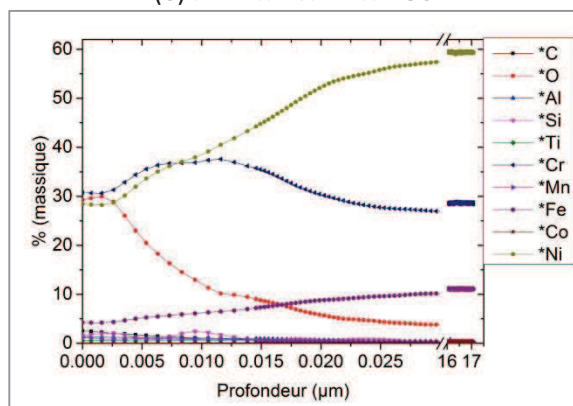
(c) P = 10.6 W – LR = 50



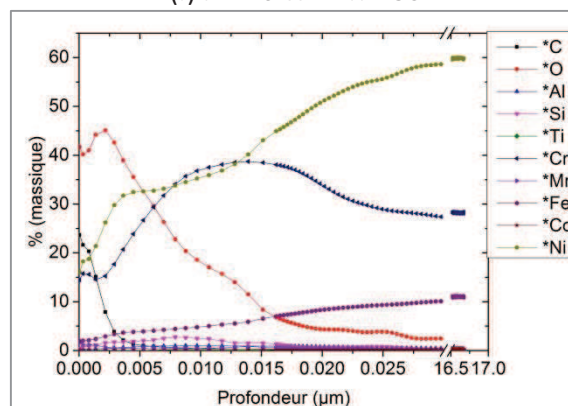
(d) P = 12.4 W – LR = 50



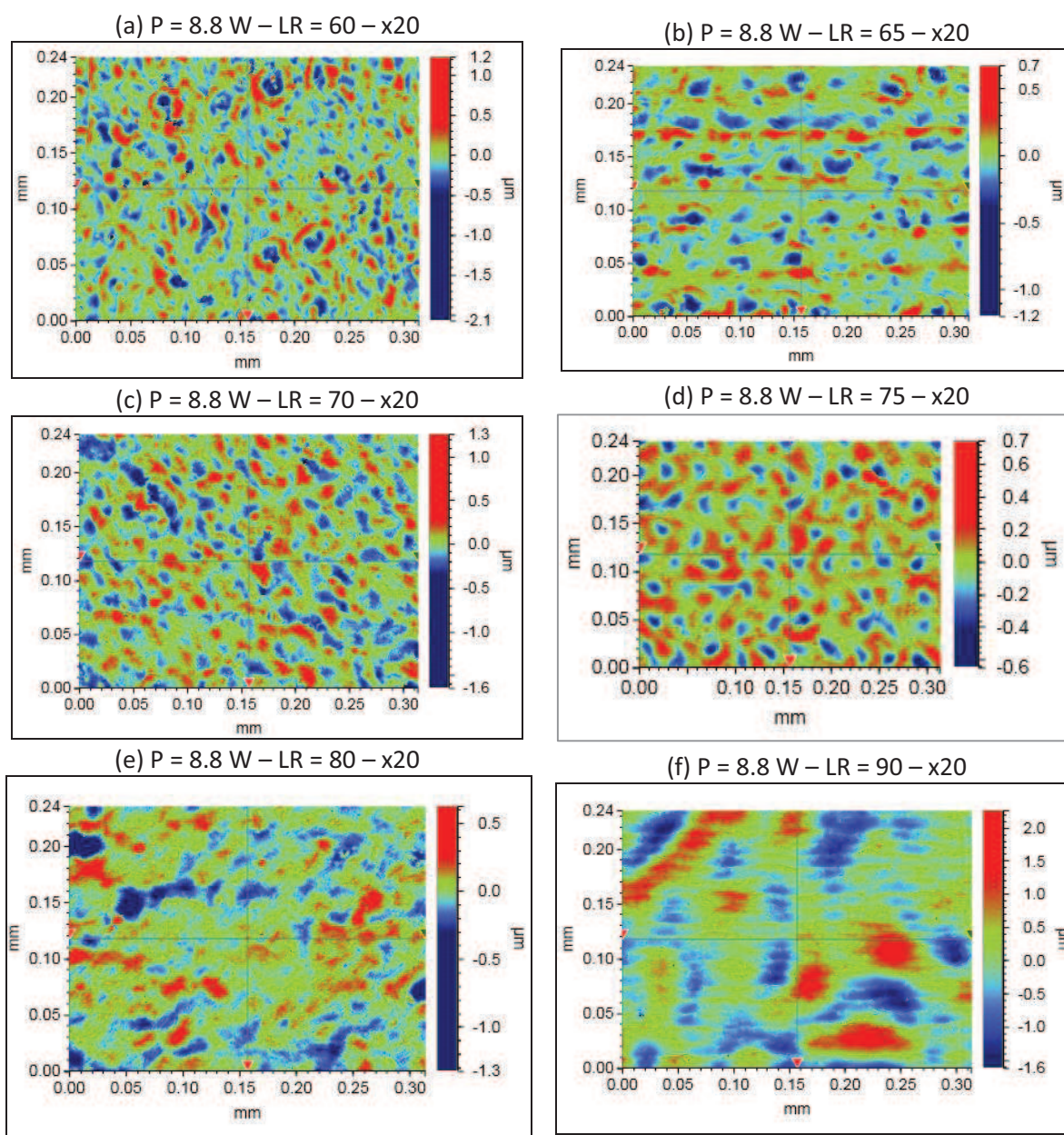
(e) P = 14.2 W – LR = 50



(f) P = 16 W – LR = 50

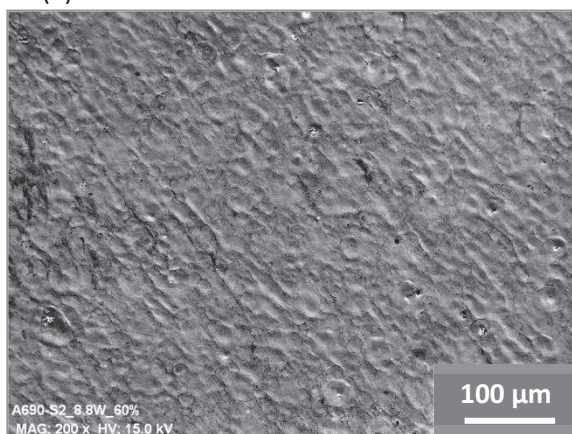


Annexe 14 : Observations de surfaces traitées avec une puissance de 8.8 W (Microscope interférométrique).

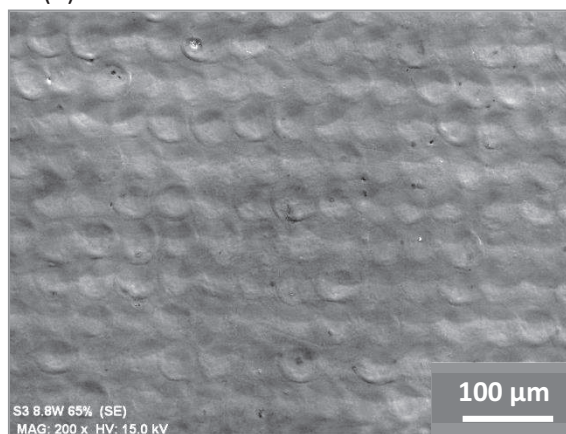


Annexe 15 : Observations microstructurales de surface traitées avec une puissance de 8.8 W.

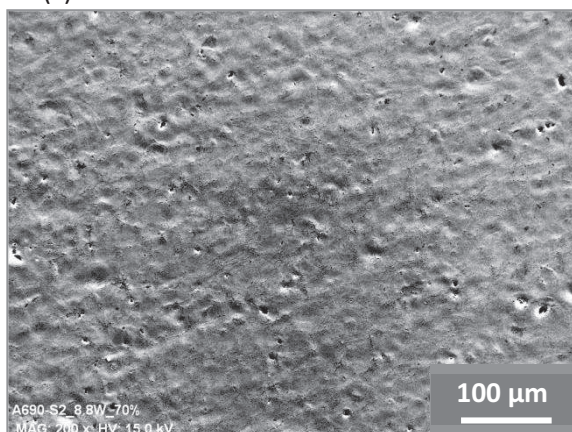
(a) P = 8.8 W – LR = 60 – HV : 15 kV – x200



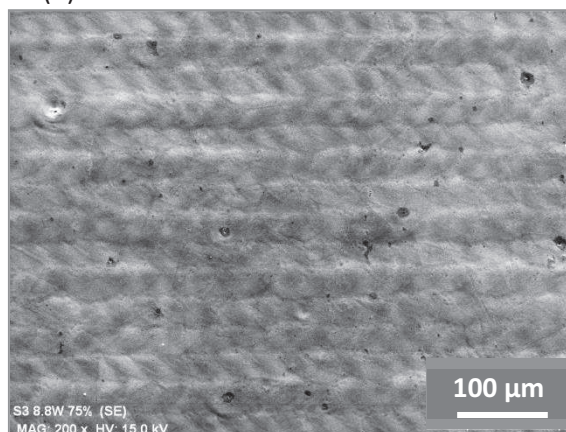
(b) P = 8.8 W – LR = 65 – HV : 15 kV – x200



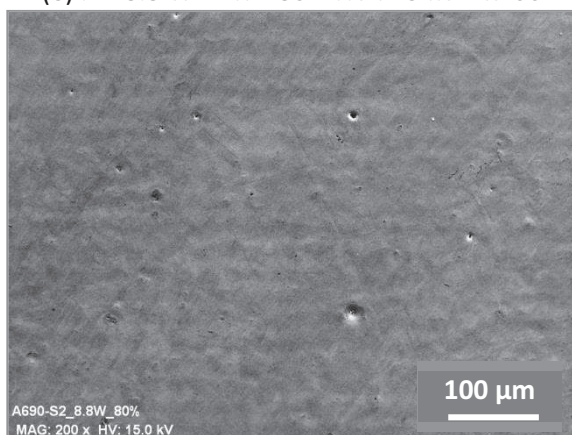
(c) P = 8.8 W – LR = 70 – HV : 15 kV – x200



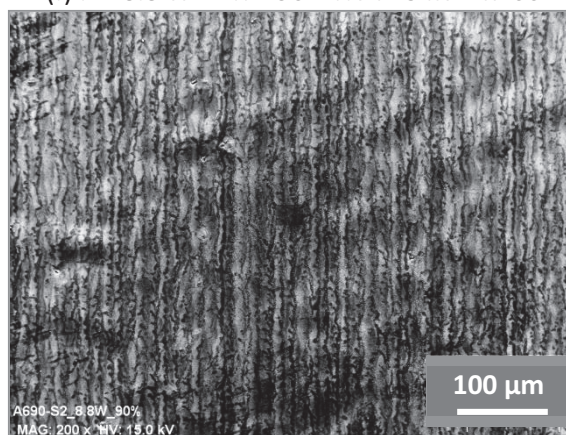
(d) P = 8.8 W – LR = 75 – HV : 15 kV – x200



(e) P = 8.8 W – LR = 80 – HV : 15 kV – x200

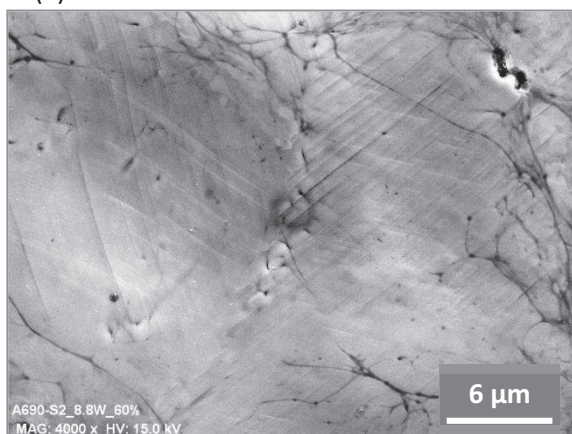


(f) P = 8.8 W – LR = 90 – HV : 15 kV – x200

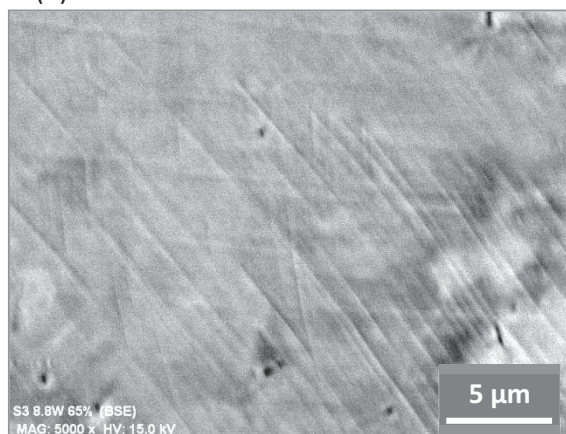


Annexe 16 : Observations microstructurales des marches visibles à fort grandissement sur des surfaces traitées avec une puissance de 8.8 W.

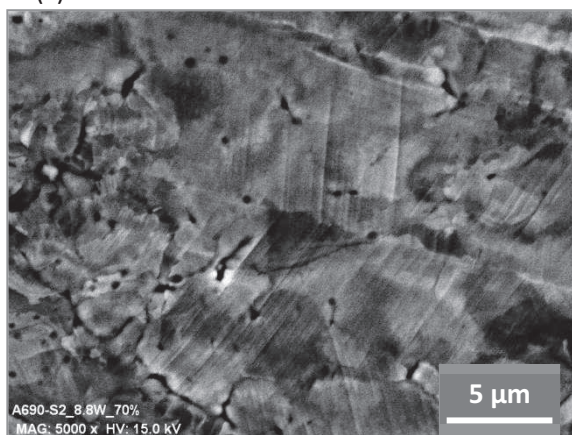
(a) P = 8.8 W – LR = 60 – HV : 15 kV – x4000



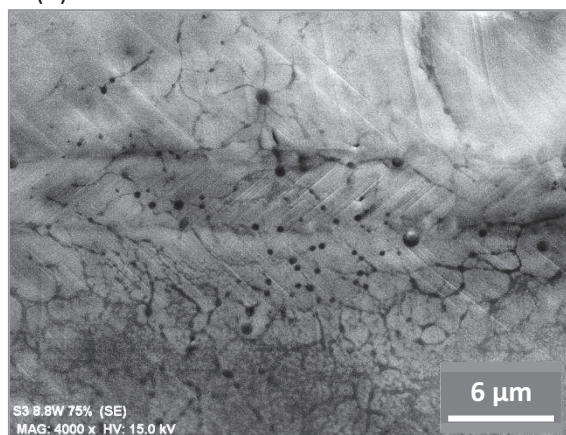
(b) P = 8.8 W – LR = 65 – HV : 15 kV – x5000



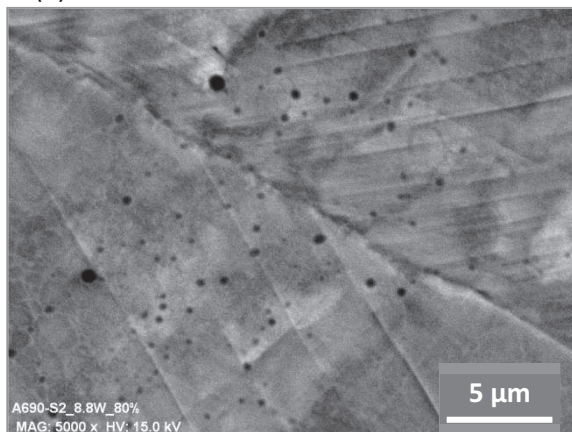
(c) P = 8.8 W – LR = 70 – HV : 15 kV – x5000



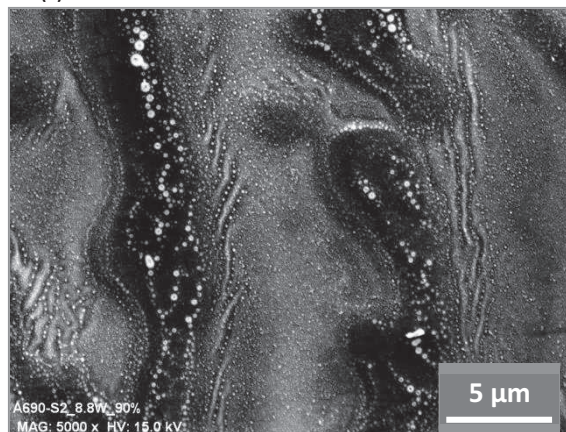
(d) P = 8.8 W – LR = 75 – HV : 15 kV – x4000



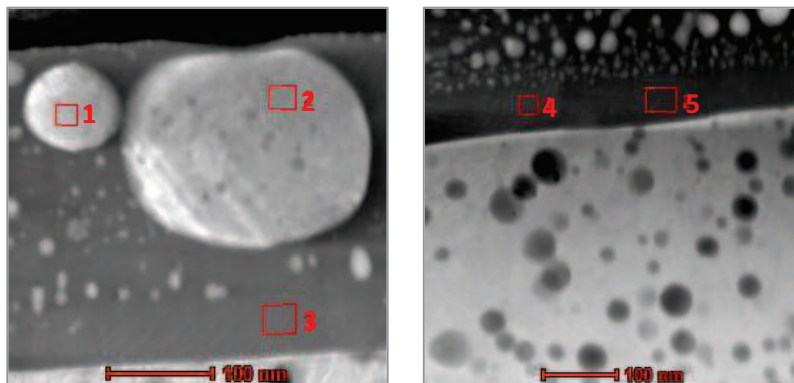
(e) P = 8.8 W – LR = 80 – HV : 15 kV – x5000



(f) P = 8.8 W – LR = 90 – HV : 15 kV – x5000

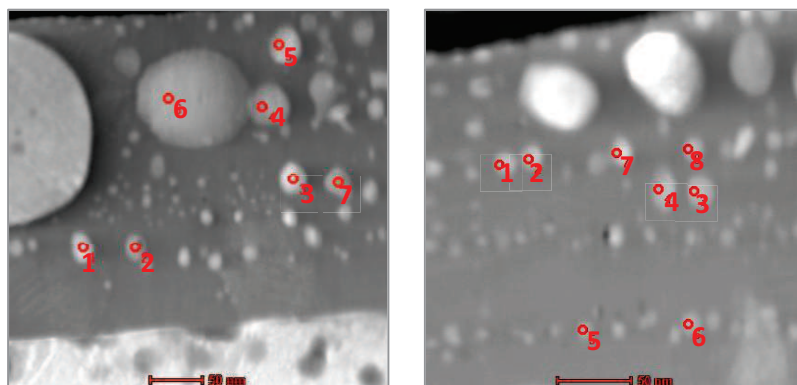


Annexe 17 : Analyse EDS de la couche d'oxyde formée par traitement laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.



Zone	O	Cr	Fe	Ni	Al	Ti	Si	Conclusion
1	21.06	12.87	10.18	55.87				<i>Ni Fe</i>
2	20.59	8.61	8.88	60.96			0.93	<i>Ni Fe</i>
3	63.17	32.86	0.88	0.18	2.17	0.30	0.41	<i>Cr₂O₃</i>
4	55.06	40.01	0.99	0.43	2.68	0.27	0.52	<i>Cr₂O₃</i>
5	58.91	37.69	0.88	0.38	1.60	0.11	0.40	<i>Cr₂O₃</i>

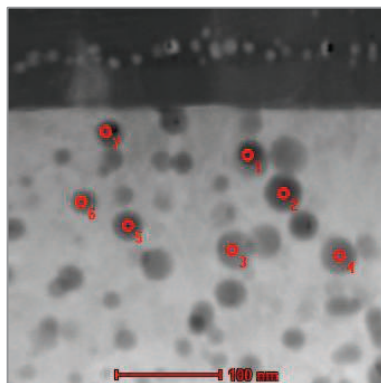
Annexe 18 : Analyse EDS de la couche d'oxyde formée par traitement laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.



Zone	O	Cr	Fe	Ni	Al	Ti	Si	Conclusion
G1	18.93	22.02	9.42	46.94	1.21		1.20	Ni Fe
G2	30.47	31.05	6.10	28.95	2.11		0.91	Ni Fe
G3	18.30	14.12	11.24	54.47	0.61		1.02	Ni Fe
G4	32.65	21.10	6.68	37.27	1.16		0.87	Ni Fe
G5	15.88	31.55	9.47	40.80	1.16		1.03	Ni Fe

Zone	O	Cr	Fe	Ni	Al	Ti	Si	Conclusion
D1	37.45	33.99	6.04	18.56	1.69	0.45	1.78	Ni Cr
D2	44.73	32.06	5.17	14.56	1.47	0.69	1.29	Ni Cr
D3	40.06	30.92	6.39	19.84	1.70	0.38	0.78	Ni Cr
D4	49.37	31.94	3.84	12.00	1.72	0.41	0.69	Ni Cr
D5	58.03	31.38	7.03	28.11	1.75	0.21	0.91	Ni Cr
D6	52.58	30.84	3.35	9.99	1.30	0.58	1.33	Ni Cr
D7	31.83	30.24	8.51	25.64	1.06	0.61	2.08	Ni Cr
D8	43.24	31.00	5.63	16.59	1.61	0.55	1.35	Ni Cr

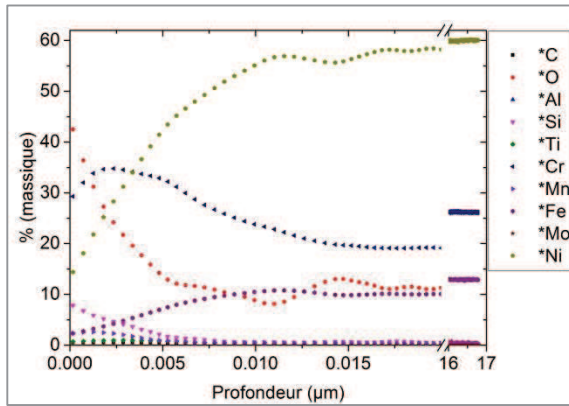
Annexe 19 : Analyse EDS de précipités dans le substrat formés par traitement laser avec une puissance de 8.8 W et un taux de recouvrement de 90 %.



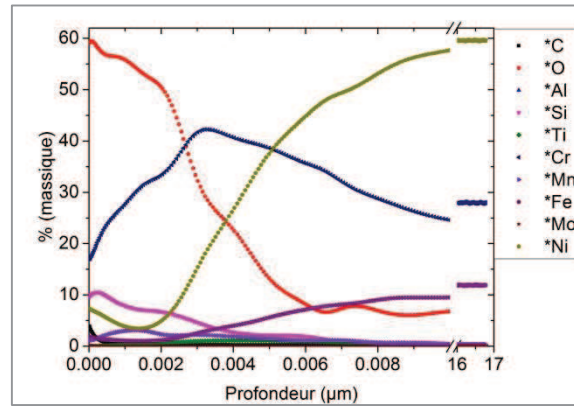
Zone	O	Cr	Fe	Ni	Al	Ti	Si	Conclusion
1	27.84	27.91	6.83	35.99	0.68	0.27	0.45	Cr_2O_3 dans 690
2	33.77	26.21	5.52	32.51	1.09	0.01	0.86	Cr_2O_3 dans 690
3	36.98	35.43	3.29	21.27	1.13	0.52	1.34	Cr_2O_3 dans 690
4	37.77	25.53	5.04	29.49	0.87	0.18	1.08	Cr_2O_3 dans 690
5	37.30	33.08	4.36	23.00	0.94	0.32	0.97	Cr_2O_3 dans 690
6	38.17	39.92	1.88	16.37	1.60	0.27	1.74	Cr_2O_3 dans 690
7	28.00	24.86	6.54	39.10	0.61	0.13	0.73	Cr_2O_3 dans 690

Annexe 20 : Profils de composition chimique des échantillons traités au laser avec une puissance de 8.8 W et différents taux de recouvrement (LR).

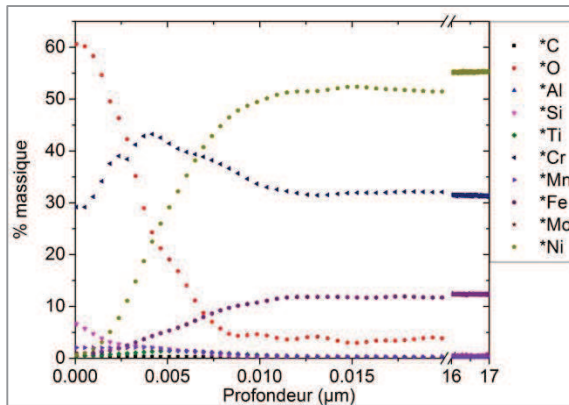
(a) P = 8.8 W – LR = 60



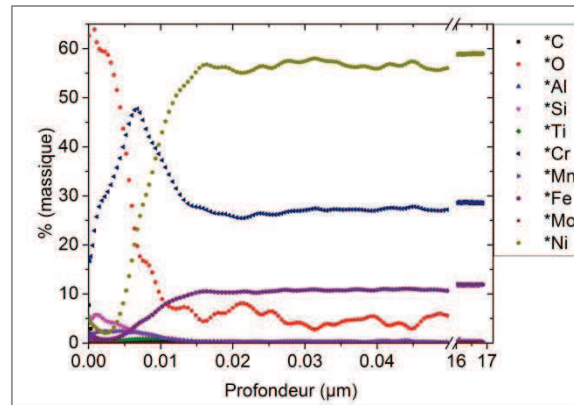
(b) P = 8.8 W – LR = 65



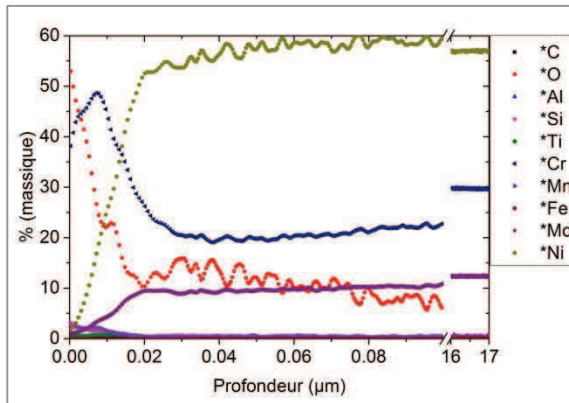
(c) P = 8.8 W – LR = 70



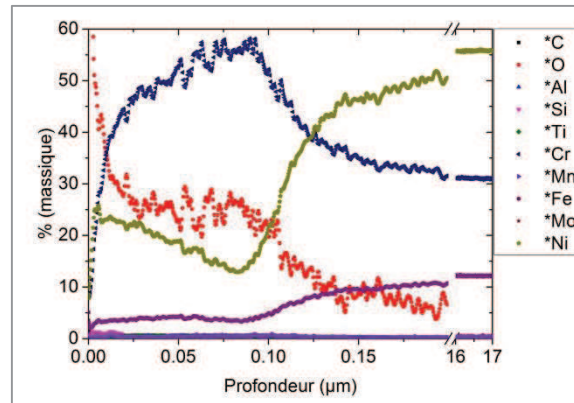
(d) P = 8.8 W – LR = 75



(e) P = 8.8 W – LR = 80

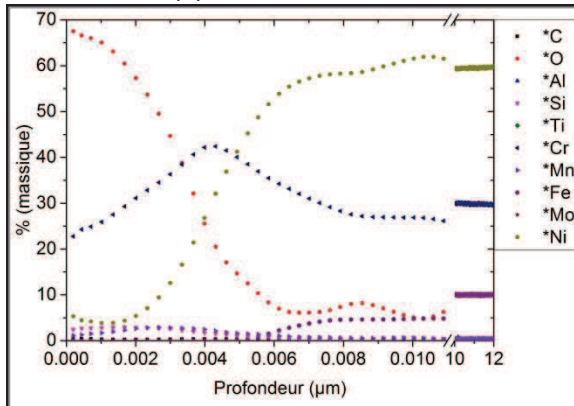


(f) P = 8.8 W – LR = 90

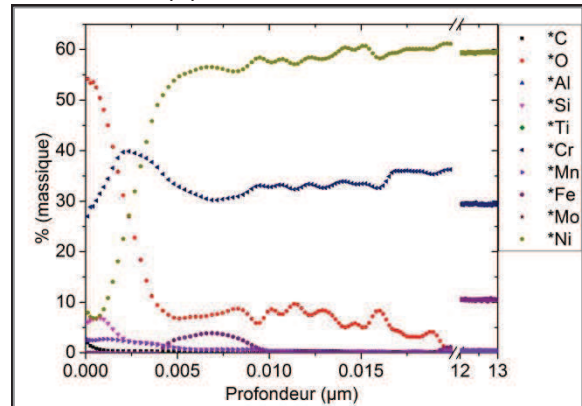


Annexe 21 : Profils de composition chimique des échantillons traités sous argon avec un taux de recouvrement de 50 %, 70 % et 90 %.

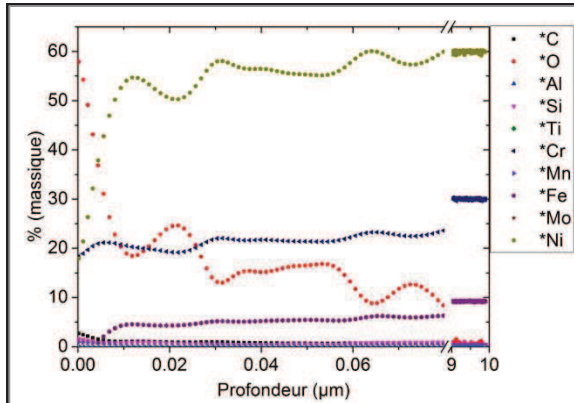
(a) P = 7 W – LR = 50



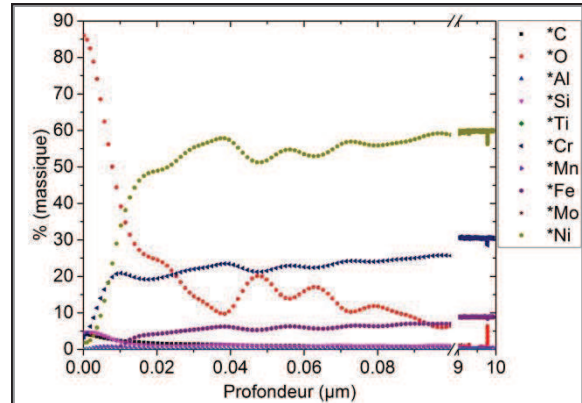
(b) P = 8.8 W – LR = 50



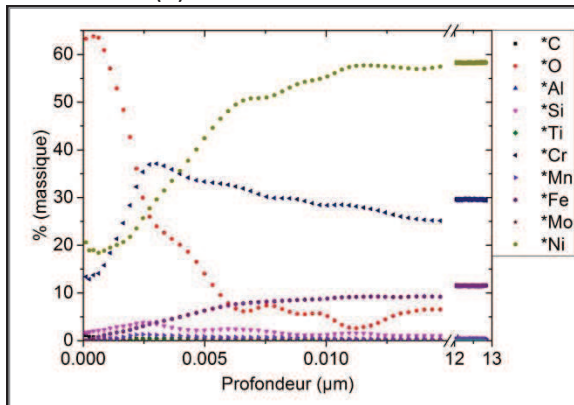
(c) P = 10.6 W – LR = 50



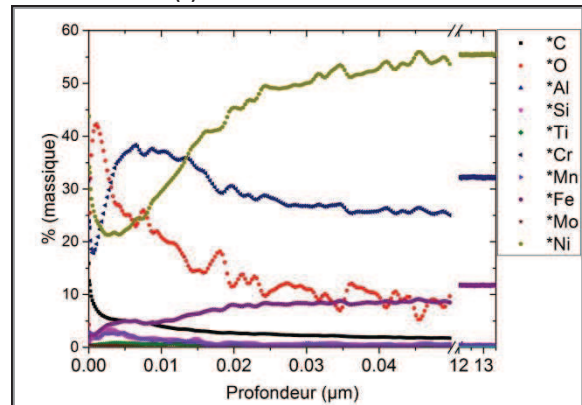
(d) P = 12.4 W – LR = 50



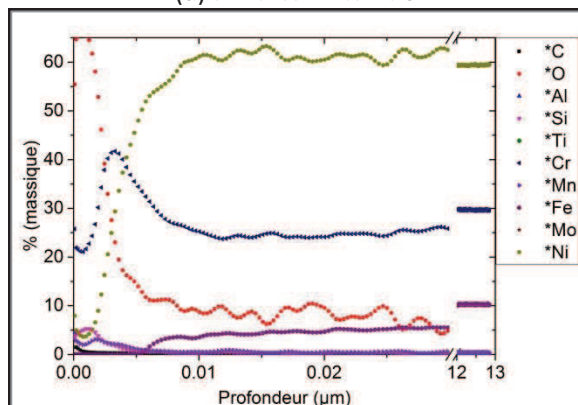
(e) P = 14.2 W – LR = 50



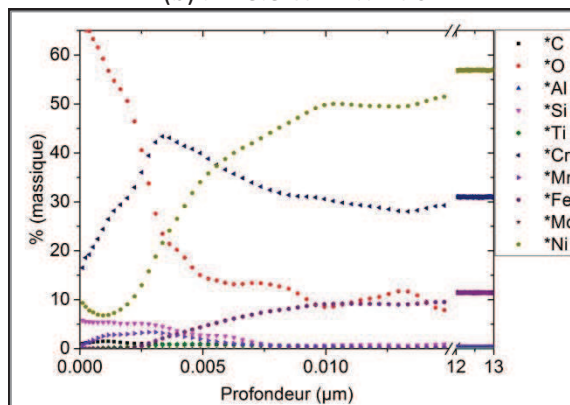
(f) P = 16 W – LR = 50



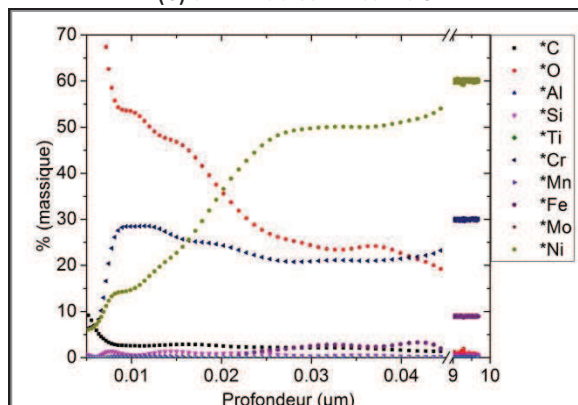
(a) P = 7 W – LR = 70



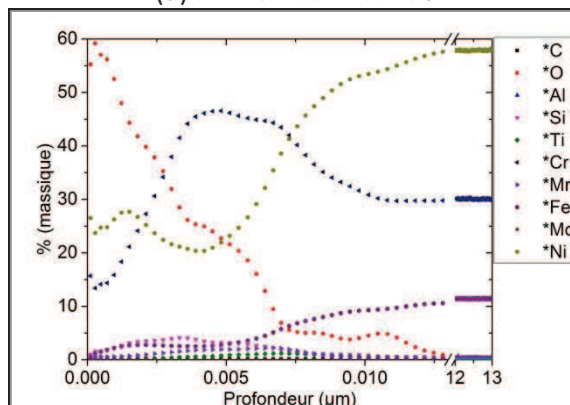
(b) P = 8.8 W – LR = 70



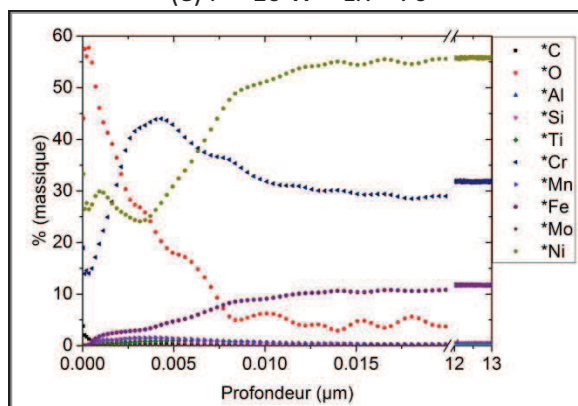
(c) P = 12.4 W – LR = 70



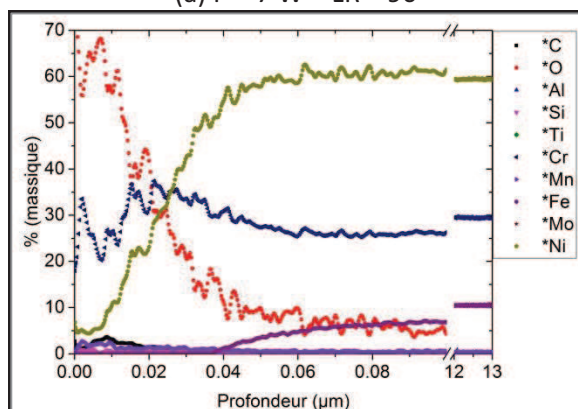
(d) P = 14.2 W – LR = 70



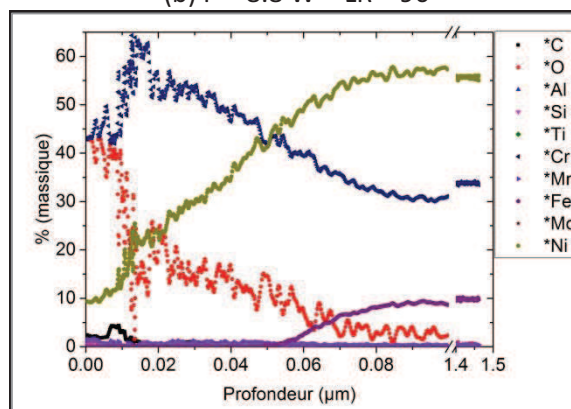
(e) P = 16 W – LR = 70



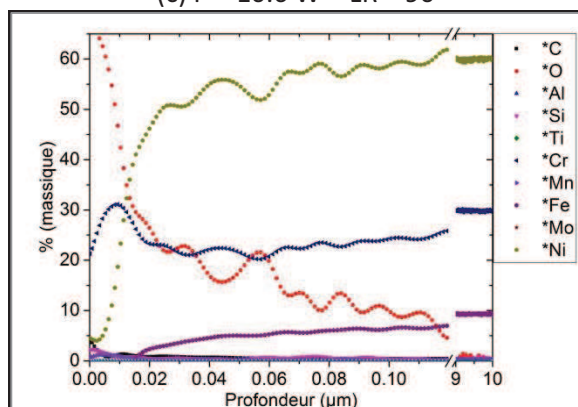
(a) P = 7 W – LR = 90



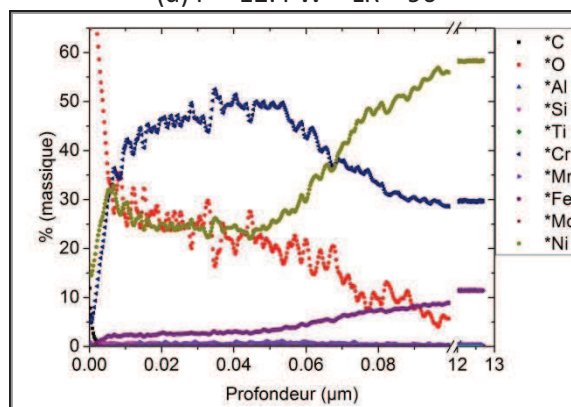
(b) P = 8.8 W – LR = 90



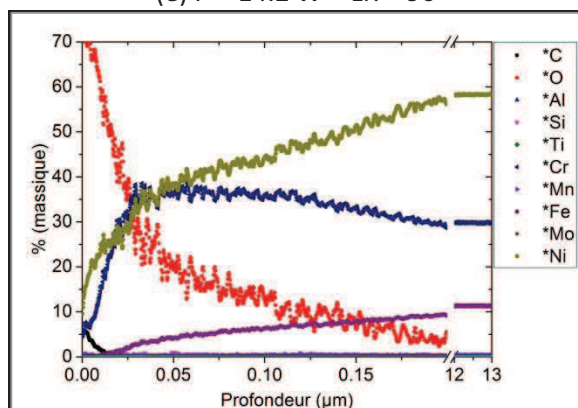
(c) P = 10.6 W – LR = 90



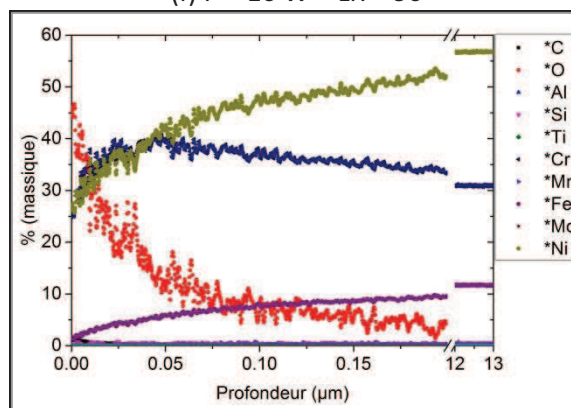
(d) P = 12.4 W – LR = 90



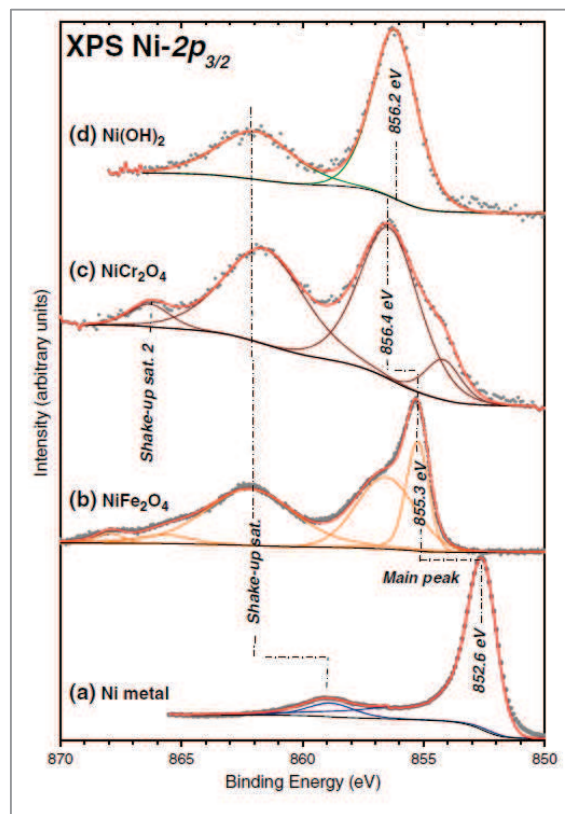
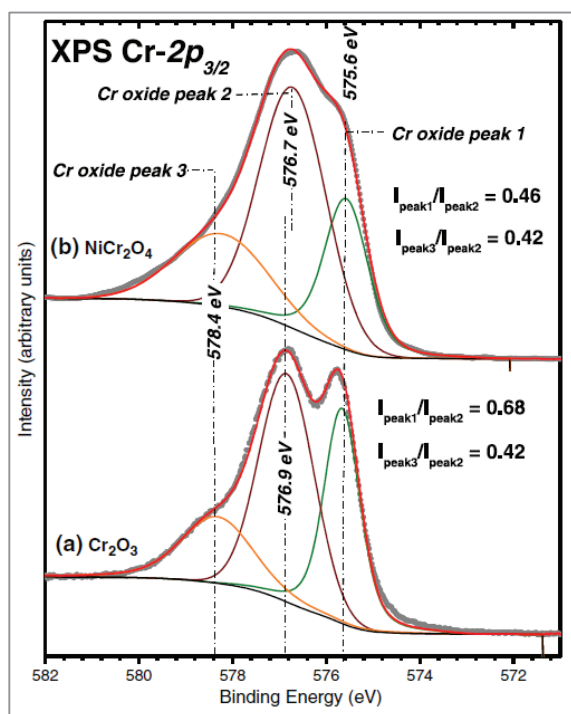
(e) P = 14.2 W – LR = 90



(f) P = 16 W – LR = 90

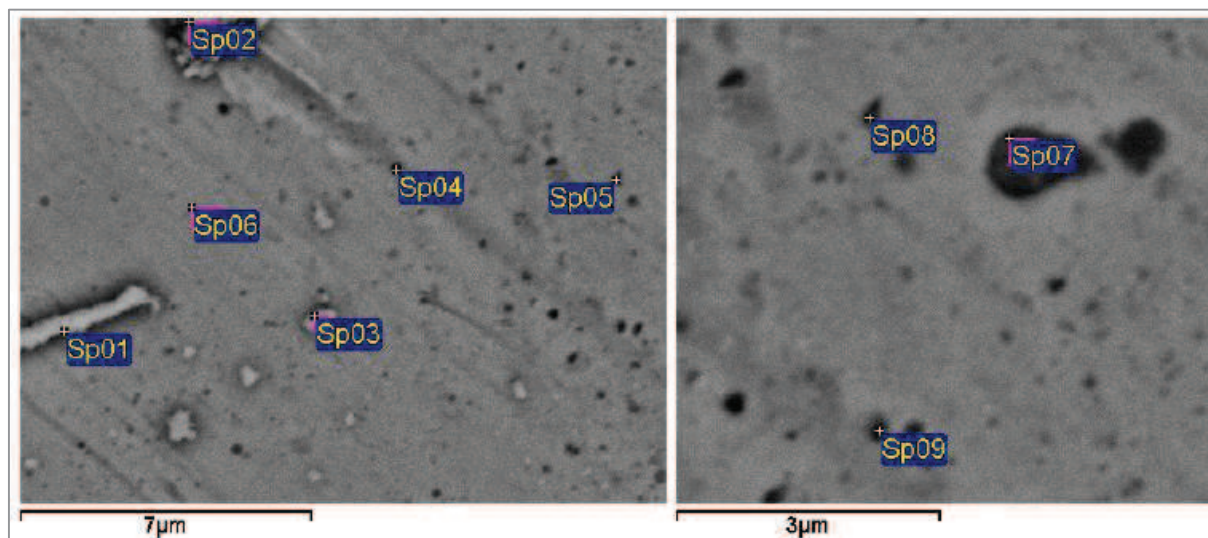


Annexe 22 : Références des analyses XPS des oxydes de chrome et de nickel dans l'A690 (Machet, 2004) (Marchetti, et al., 2015).



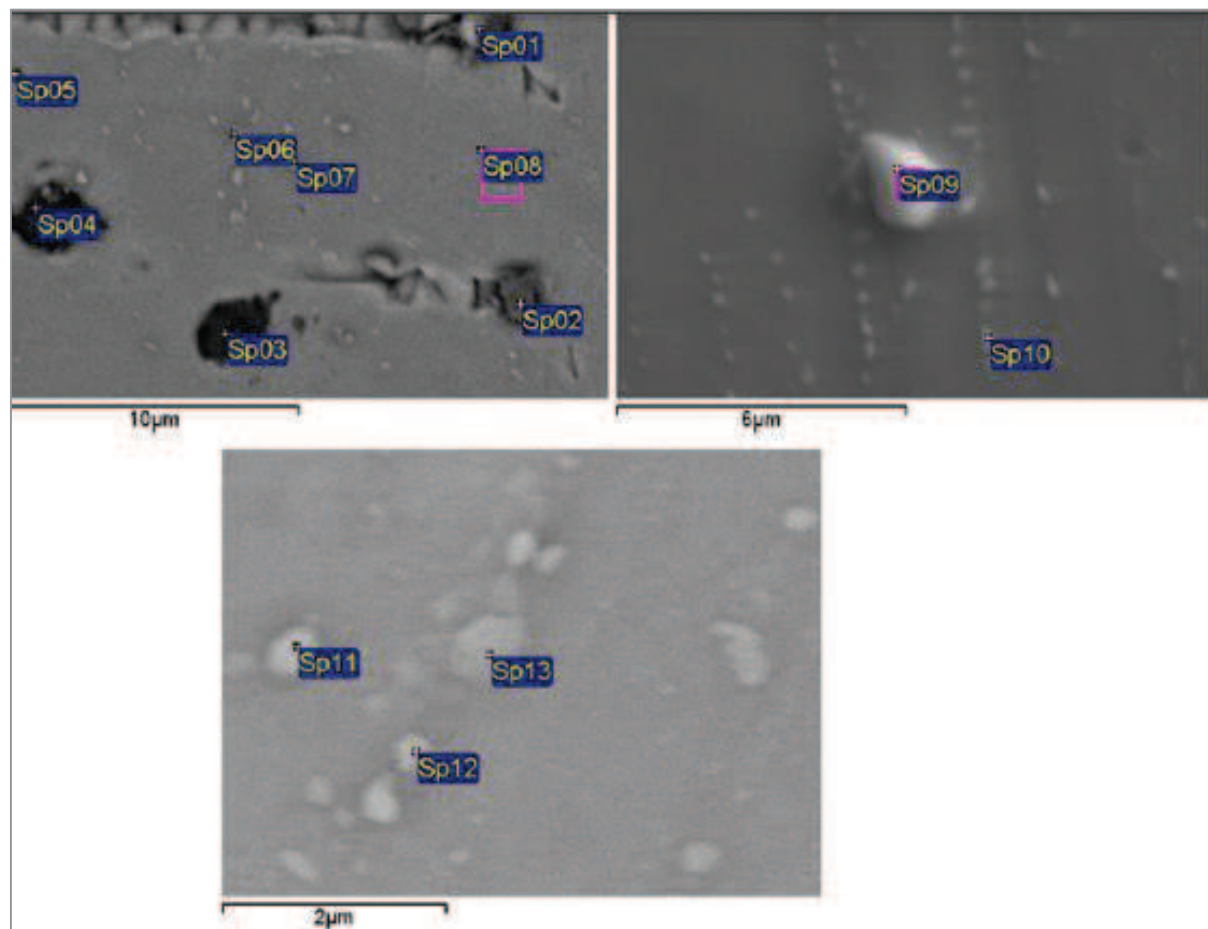
Energie de liaison $Ni\ 2p_{3/2}$ et $Cr\ 2p_{3/2}$	Espèce
574.4	<i>Cr métallique</i>
576.9, 576.9, 577.2, 578.7, 579.1	<i>Cr2O3</i>
577.7	<i>Cr(OH)3</i>
576.1, 577.2, 578.1, 579.1	<i>FeCr2O4</i>
575.4, 576.4, 577.2, 578.3, 579.4	<i>NiCr2O4</i>
852.6	<i>Ni métallique</i>
864.2, 866.5, 853.9, 855.6, 861.1	<i>NiO</i>
864.9, 867.2, 854.7, 856.2, 861.6	<i>NiFe2O4</i>
856.2	<i>Ni(OH)2</i>
854.8, 856, 856.7, 861.2, 866.2	<i>NiCr2O4</i>

Annexe 23 : Analyses EDS de précipités en surface de l'échantillon de référence après séjour dans PETER



Zone	O	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Conclusion
1	2.26			26.22		9.09	53.15	9.27		Pollution Cu
2	5.71			8.7		2.68	22.49	60.42		Pollution Cu
3	5.18			18.89		6.04	38.88	31.01		Pollution Cu
4	7.3	0.99		35.02		8.99	47.7			Précipités foncés Cr et Ni
5	7.7	6.81		24.88		8.42	46.42	4.02	1.75	Précipités Al
6	2.25			30.04		10.1	57.61			matrice
7	13.62	1.96	0.93	36.99		6.97	34.61	3.06	1.87	Précipités foncés Cr et Ni
8	8.15	6.77	0.38	24.07	0.7	8.29	45.89	3.91	1.83	Précipités Al
9	4.02	0.77	0.42	26.71		9.56	51.33	4.46	2.72	Précipités foncés Cr et Ni

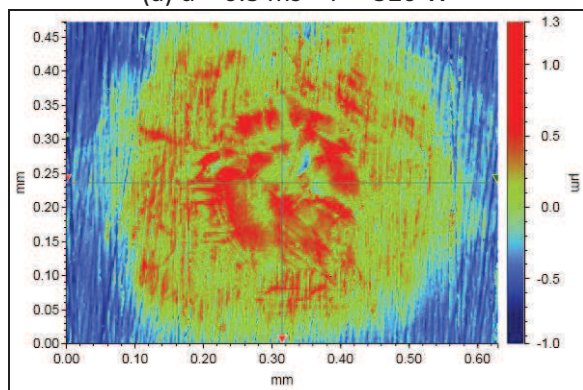
Annexe 24 : Analyses EDS de précipités en surface de l'échantillon traité par fusion superficielle par laser, après séjour dans PETER



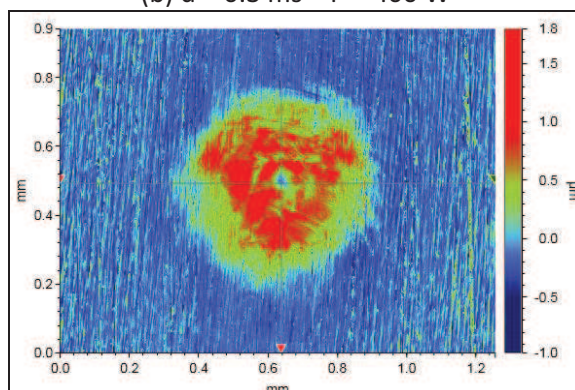
Zone	N	O	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Conclusion
1		20.66	17.29	12.29	13.55	36.2		Pollution Ti
2		23.05	18.99	11.59	6.24	40.14		Pollution Ti
3	8.44	22.68	50.86	5.86	1.91	10.25		TiN
4	11.04	10.45	63.92	7.22	1.09	6.29		TiN
5	8.23	2.98	16.04	24.74	7.31	40.7		TiN
6		2.75		24.95	7.67	61.33	3.3	Pollution Cu
7		2.84		23.84	7.49	65.83		matrice
8		1.98	0.52	30.47	10.09	56.93		matrice
9		21.7	17.12	13.71	5.06	42.41		Pollution Ti
10		2.74		25.37	8.09	60.93	2.87	Pollution Cu
11		2.87		24.49	7.84	61.57	3.22	Pollution Cu
12		2.36		27.2	8.85	61.59		matrice
13		2.41		28.96	9.2	59.43		matrice

Annexe 25 : Observations de mono impacts réalisés avec un laser milli pulsé (Microscope interférométrique).

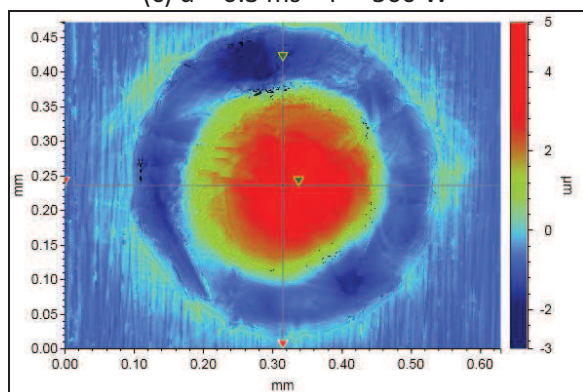
(a) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W}$



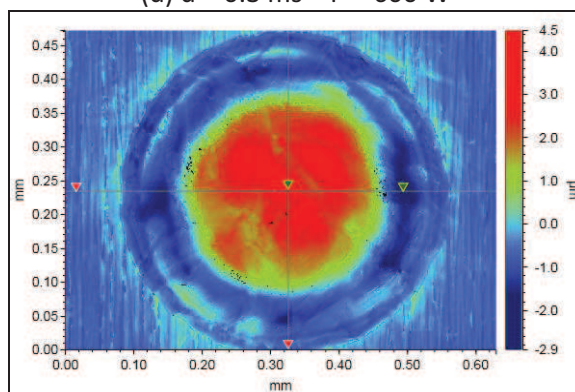
(b) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 400 \text{ W}$



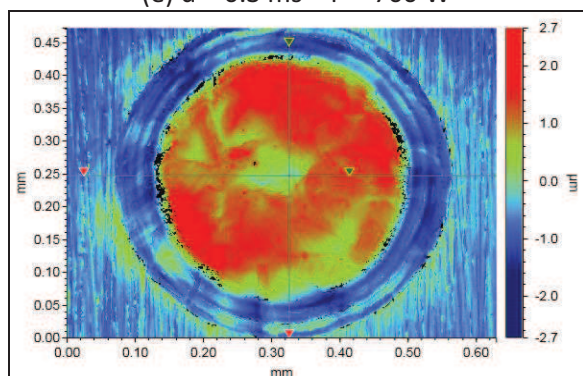
(c) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 500 \text{ W}$



(d) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 600 \text{ W}$

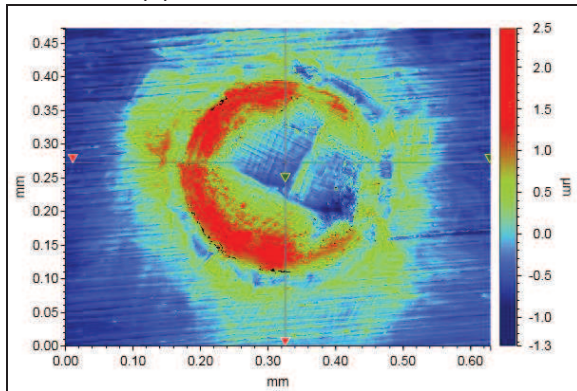


(e) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 700 \text{ W}$

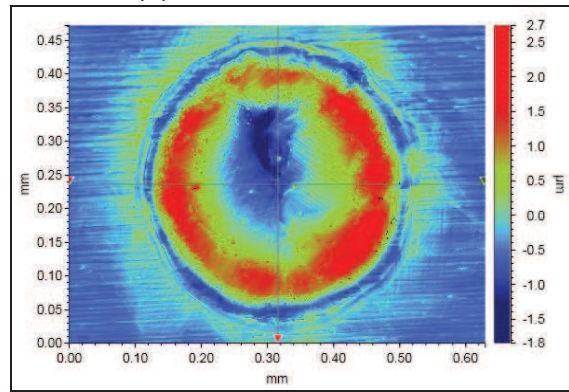


Annexe 26 : Observations de mono impacts réalisés avec un laser milli pulsé (Microscope interférométrique).

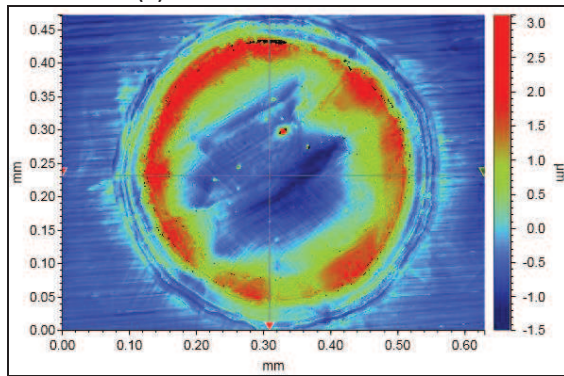
(a) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 320 \text{ W}$



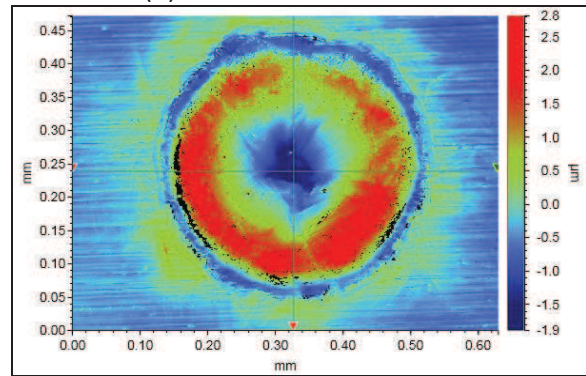
(b) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 400 \text{ W}$



(c) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 500 \text{ W}$

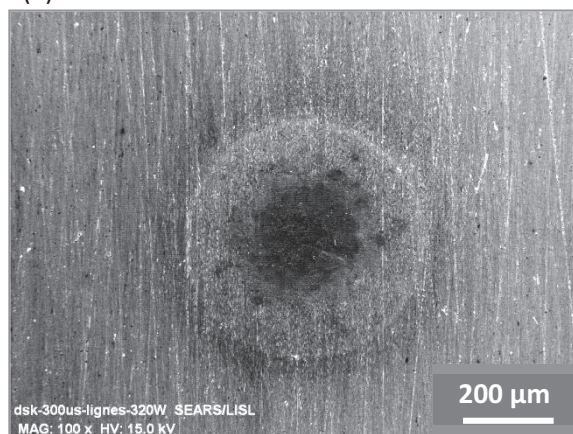


(d) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 600 \text{ W}$

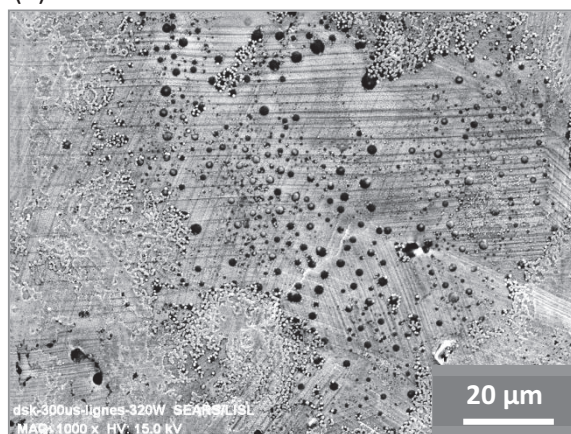


Annexe 27 : Observations microstructurales de mono impacts réalisés avec un laser millipulsé.

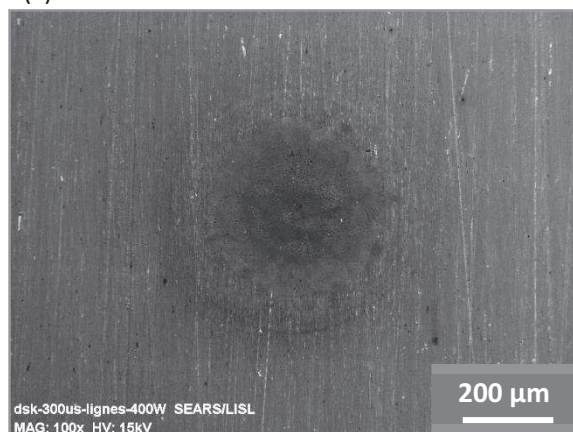
(a) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$



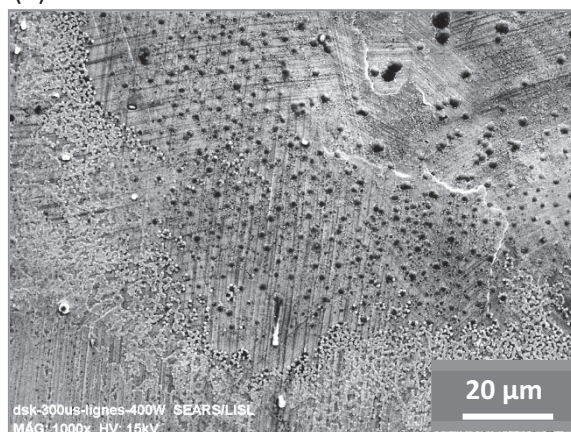
(b) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 1000$



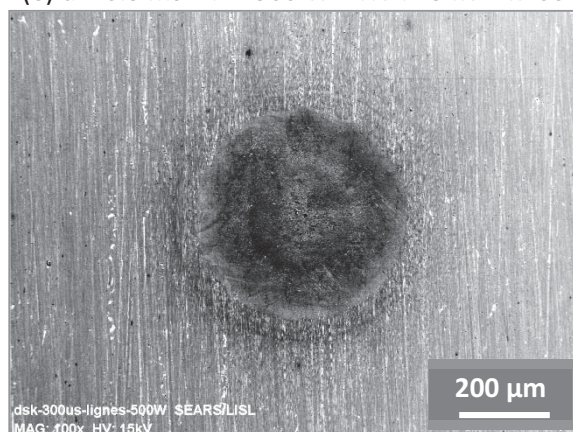
(c) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 400 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$



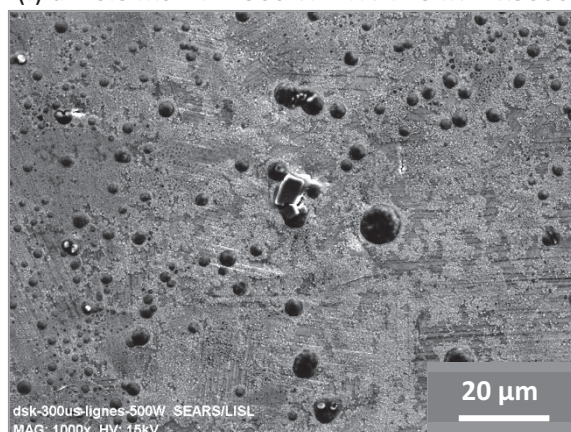
(d) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 400 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 5000$



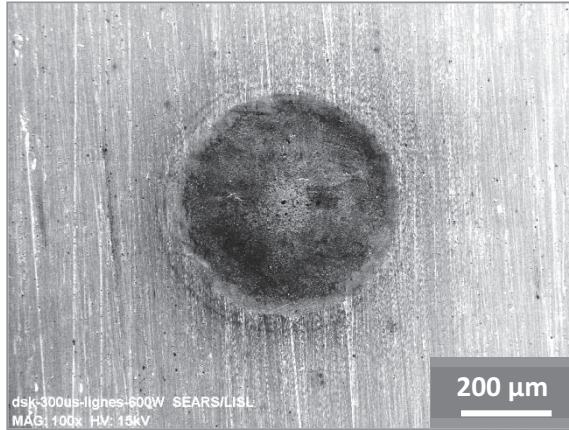
(e) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 500 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$



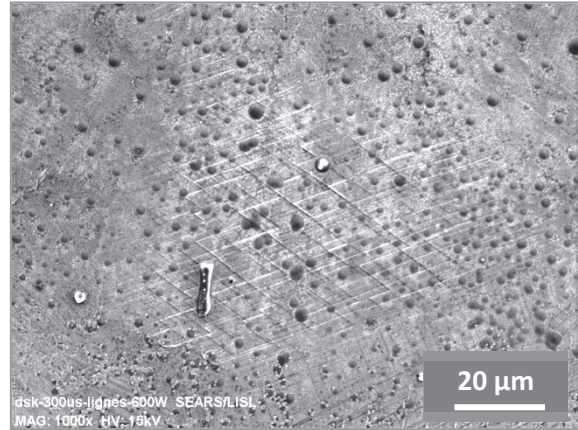
(f) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 500 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 3000$



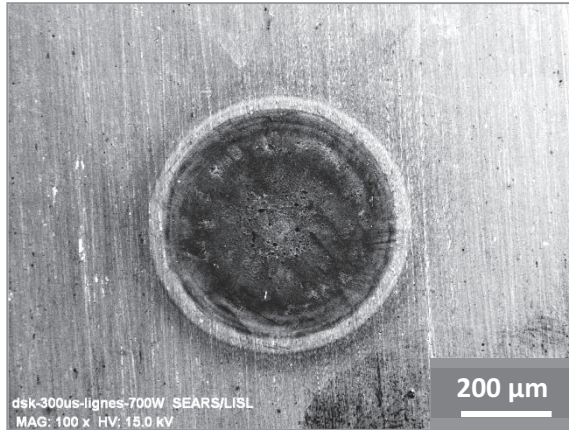
(g) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 600 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$



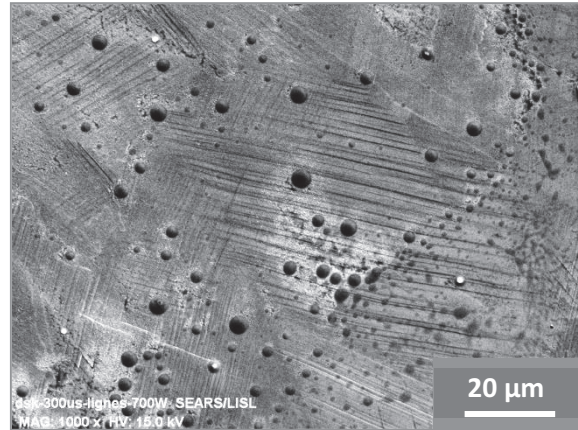
(h) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 600 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 1000$



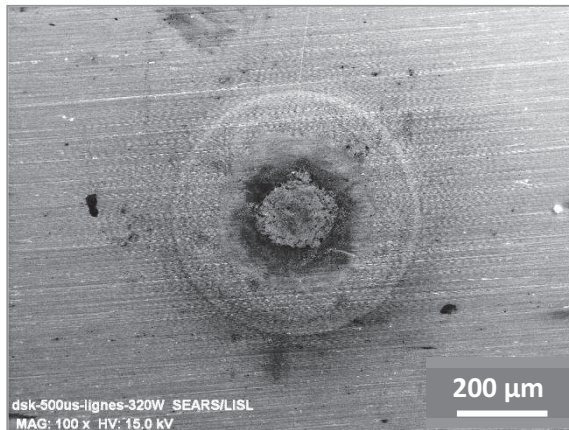
(i) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 700 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$



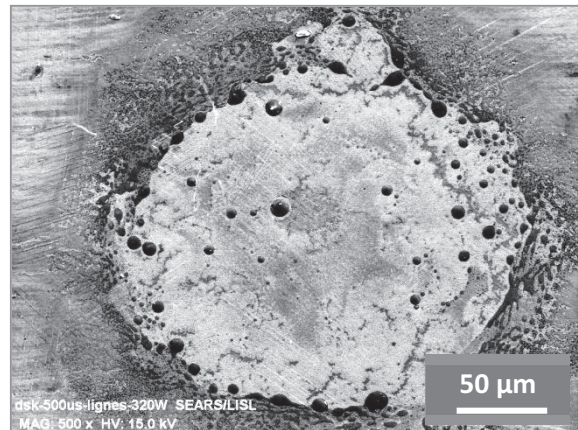
(j) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 700 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 1000$



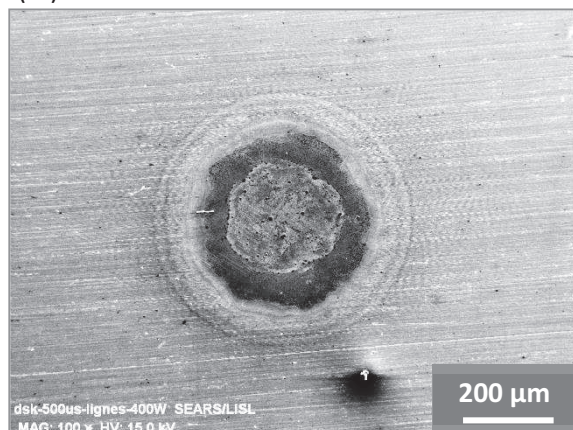
(k) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$



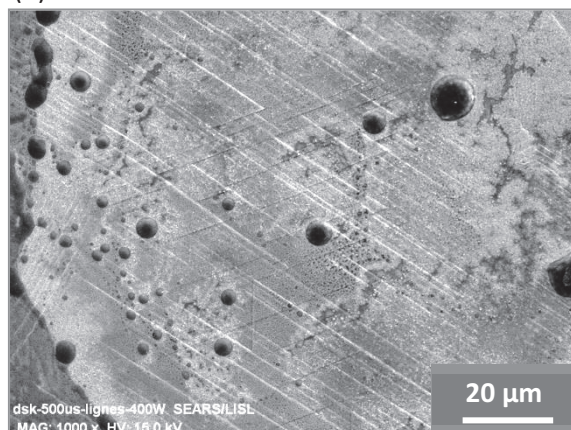
(l) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 500$



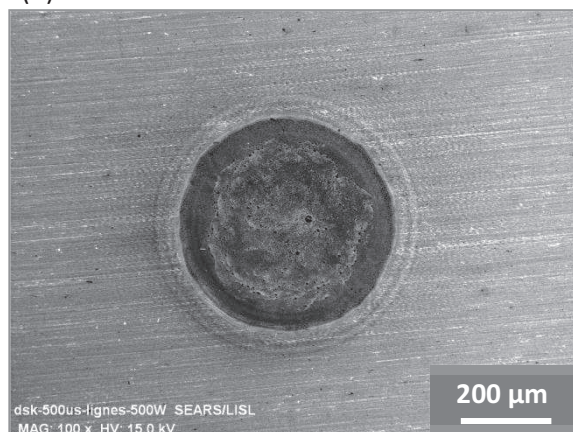
(m) $d = 0.5 \text{ ms}$ – $P = 400 \text{ W}$ – $\text{HV} : 15 \text{ kV}$ – $\times 100$



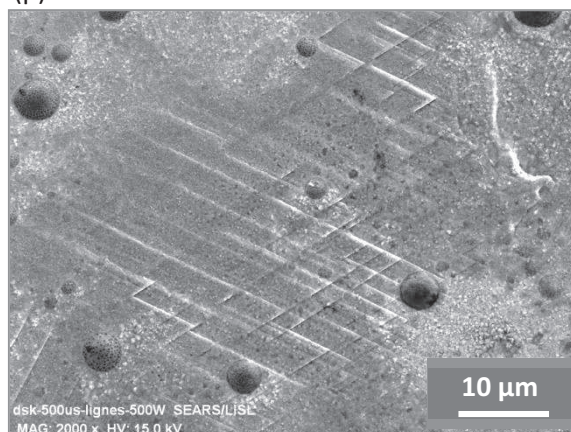
(n) $d = 0.5 \text{ ms}$ – $P = 400 \text{ W}$ – $\text{HV} : 15 \text{ kV}$ – $\times 1000$



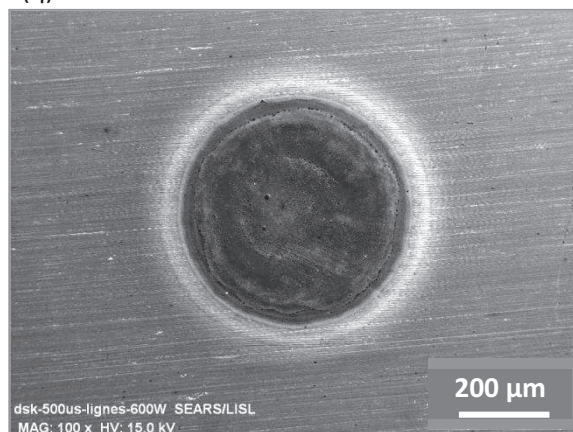
(o) $d = 0.5 \text{ ms}$ – $P = 500 \text{ W}$ – $\text{HV} : 15 \text{ kV}$ – $\times 100$



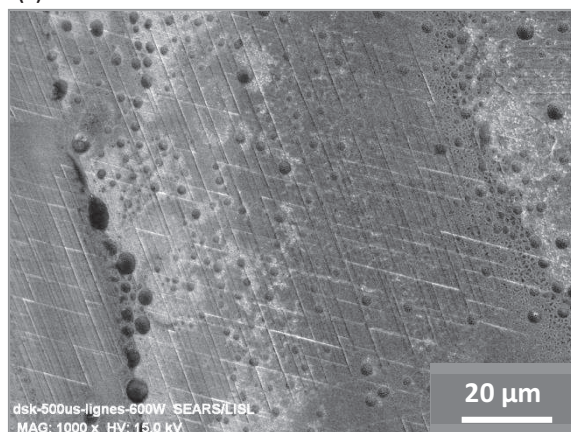
(p) $d = 0.3 \text{ ms}$ – $P = 500 \text{ W}$ – $\text{HV} : 15 \text{ kV}$ – $\times 2000$



(q) $d = 0.5 \text{ ms}$ – $P = 600 \text{ W}$ – $\text{HV} : 15 \text{ kV}$ – $\times 100$

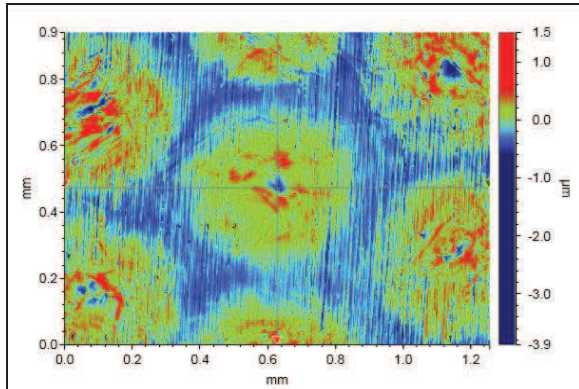


(r) $d = 0.5 \text{ ms}$ – $P = 600 \text{ W}$ – $\text{HV} : 15 \text{ kV}$ – $\times 1000$

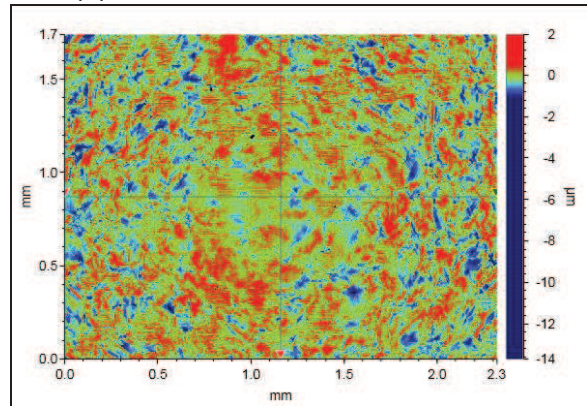


Annexe 28 : Observations de surface de surfaces traitées avec un laser milli pulsé(Microscope interférométrique).

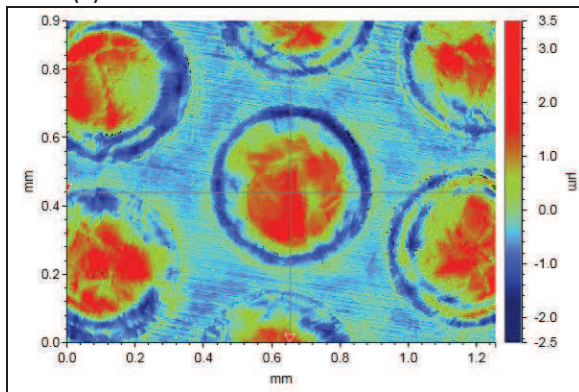
(a) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{LR} = 10 \%$



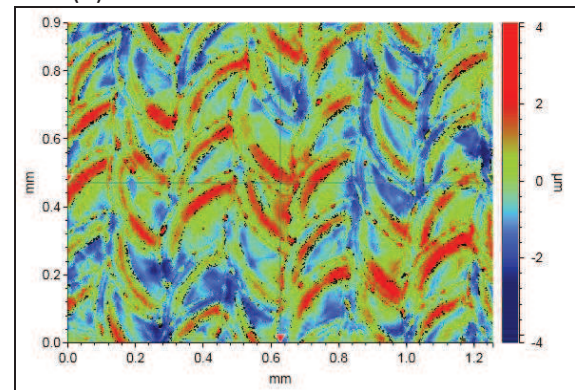
(b) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{LR} = 50 \%$



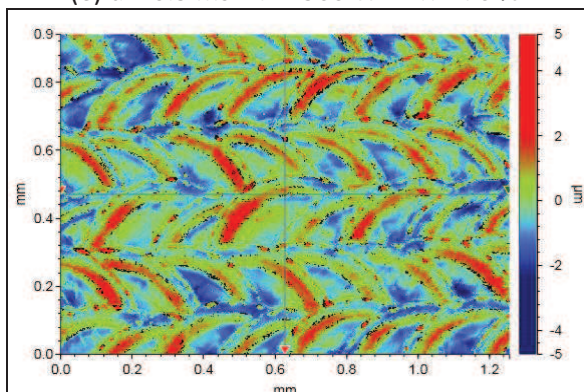
(c) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 600 \text{ W} - \text{LR} = 10 \%$



(d) $d = 0.6 \text{ ms} - P = 600 \text{ W} - \text{LR} = 70 \%$

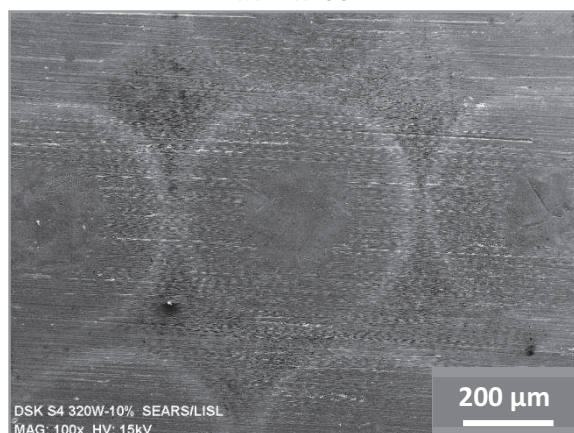


(e) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 500 \text{ W} - \text{LR} = 70 \%$

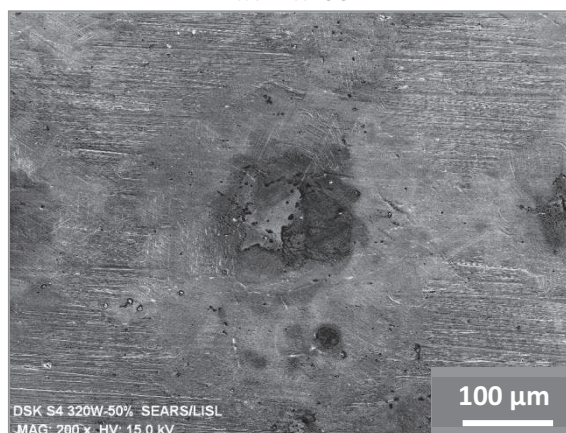


Annexe 29 : Observations microstructurales de surfaces traitées avec un laser milli pulsé.

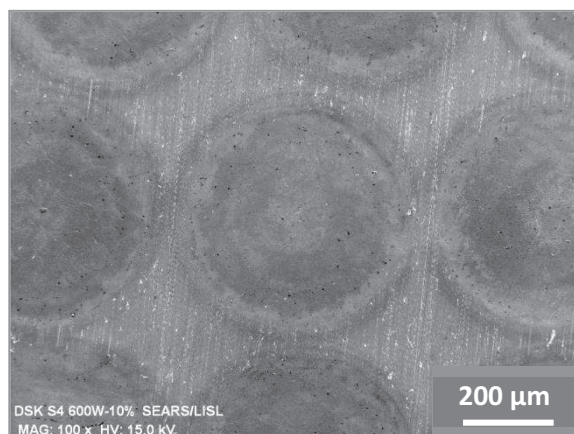
(a) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{LR} = 10 \% - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$



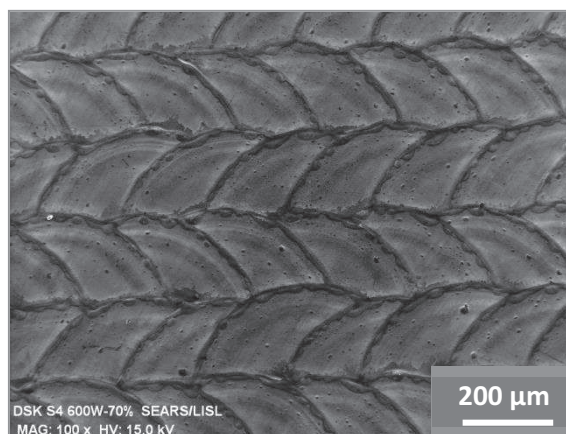
(b) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{LR} = 50 \% - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 200$



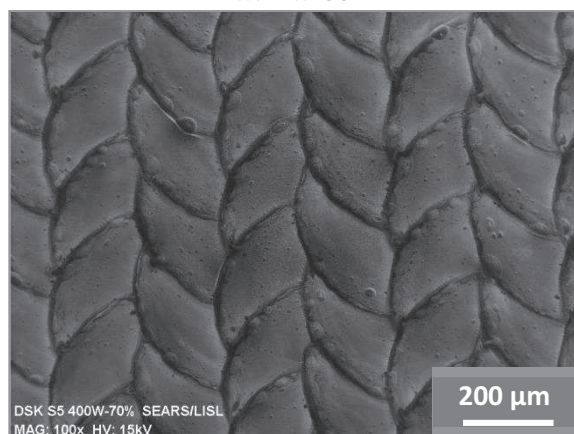
(c) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 600 \text{ W} - \text{LR} = 10 \% - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$



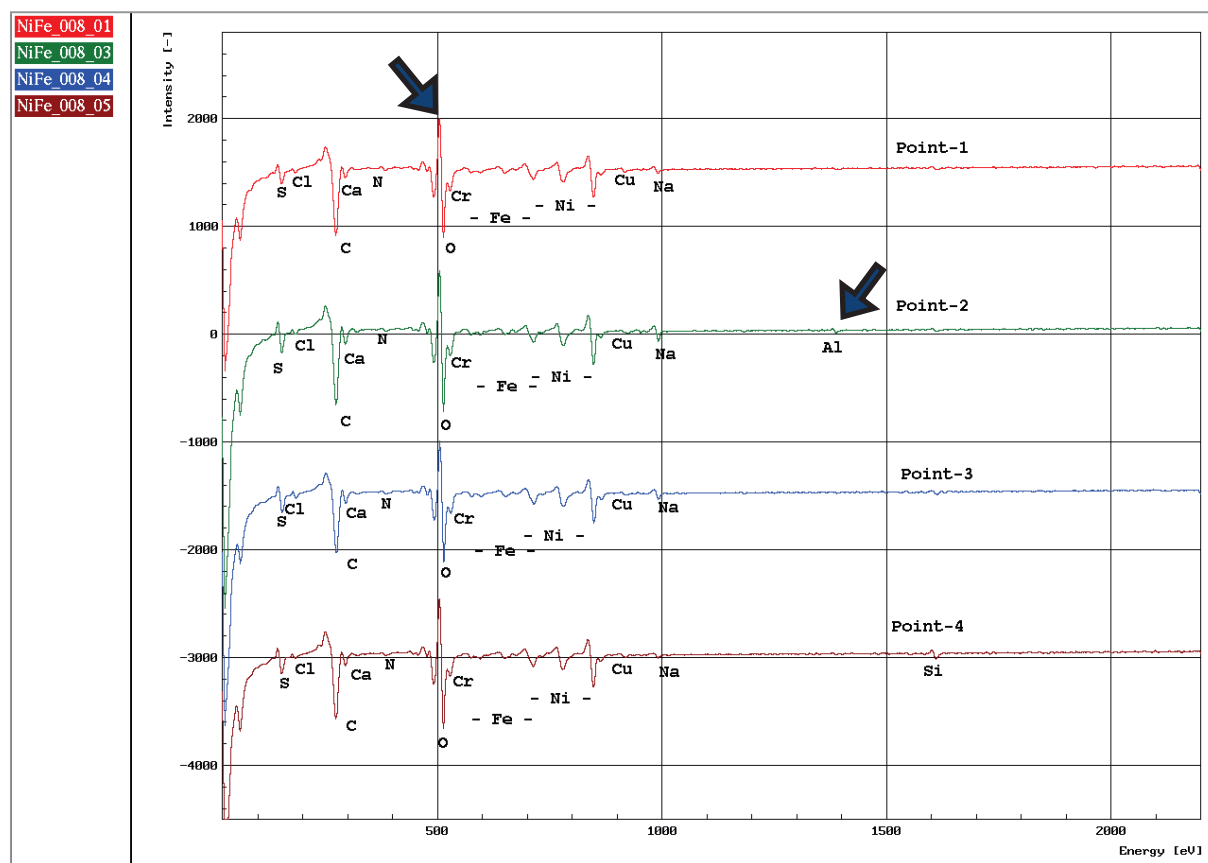
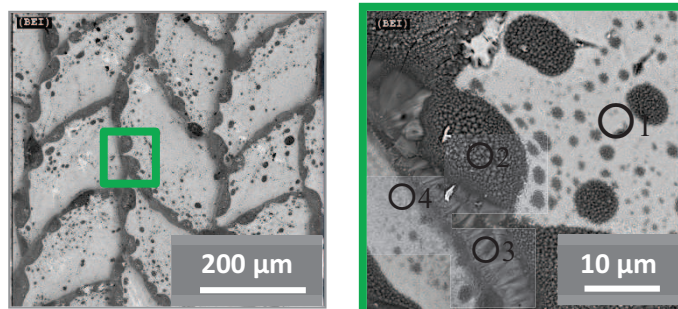
(d) $d = 0.6 \text{ ms} - P = 600 \text{ W} - \text{LR} = 70 \% - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$

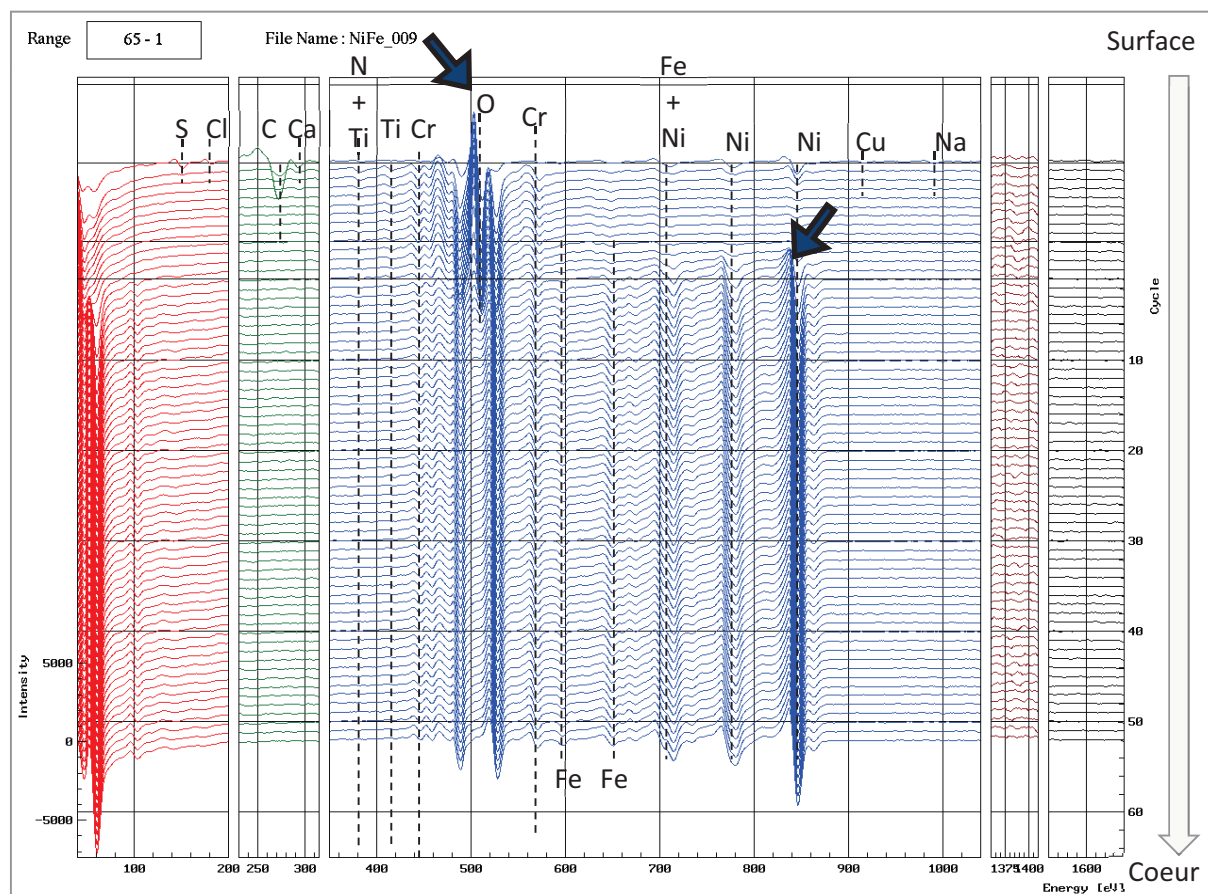


(e) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 500 \text{ W} - \text{LR} = 70 \% - \text{HV} : 15 \text{ kV} - \times 100$

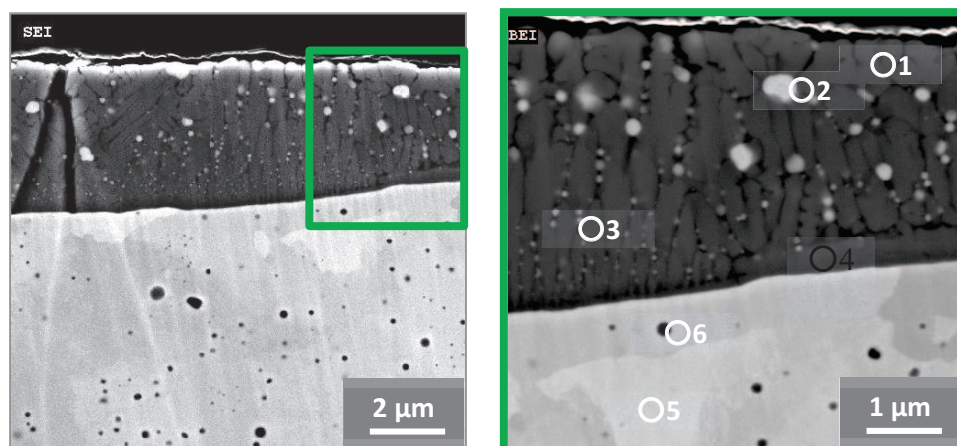


Annexe 30 : Analyse Auger autour de la couronne – spectre par point et spectre en profondeur du point 1.

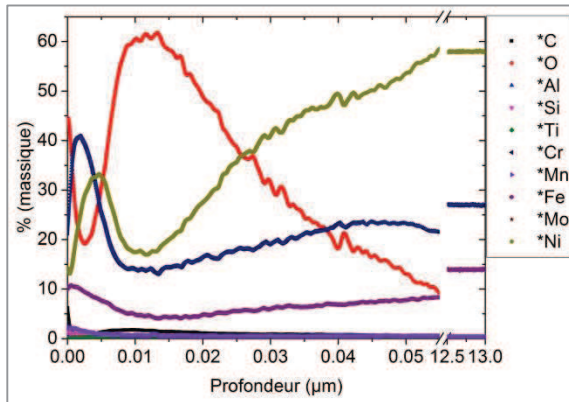
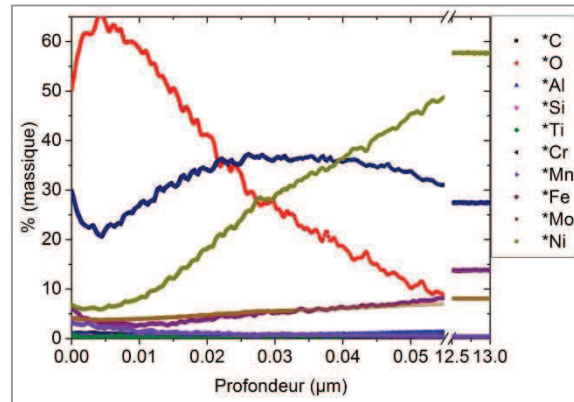
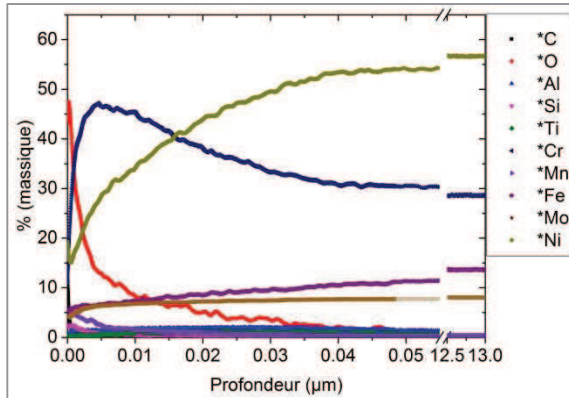
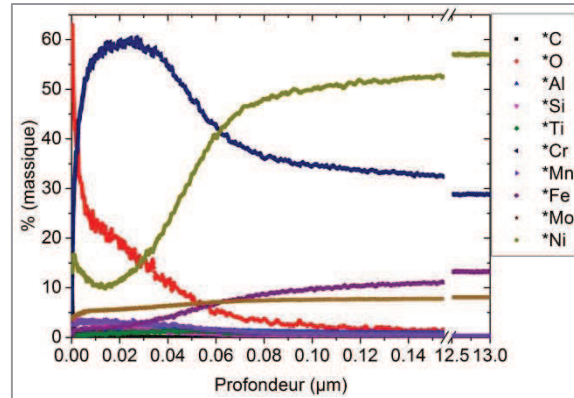
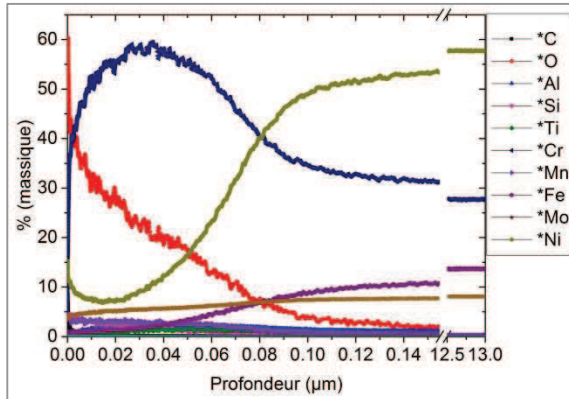




Annexe 31 : Analyse Auger de la couronne en coupe – spectre par point.



Annexe 32 : Profils de composition chimique des échantillons traités avec un laser milli pulsé.

(a) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{LR} = 10 \%$ (b) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 320 \text{ W} - \text{LR} = 50 \%$ (c) $d = 0.3 \text{ ms} - P = 600 \text{ W} - \text{LR} = 10 \%$ (d) $d = 0.6 \text{ ms} - P = 600 \text{ W} - \text{LR} = 70 \%$ (e) $d = 0.5 \text{ ms} - P = 500 \text{ W} - \text{LR} = 70 \%$ 

Formation par traitement de surface par laser d'une couche de chromine sur un alliage base nickel pour limiter le relâchement des cations en circuit primaire. Etude expérimentale et numérique de l'interaction laser matière.

RESUME : Le contexte industriel de cette étude est la modification de surface de l'alliage 690 (60%Ni, 30%Cr, 10%Fe) utilisé dans la fabrication de tubes de générateurs de vapeur.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de former, par traitement de fusion par laser nano pulsé, une couche de Cr_2O_3 étanche au relâchement du nickel. Pour maîtriser la formation de cette couche, il est primordial de déterminer les paramètres opératoires influant sur les propriétés de cette couche. L'objectif scientifique est alors d'expliquer les phénomènes intervenant pendant et après *l'impulsion* laser au niveau de l'extrême surface.

Suite à une étude paramétrique détaillée, un traitement de fusion superficielle par laser nano pulsé a permis d'obtenir un fort rapport Cr/Ni en surface et une couche d'oxyde dense et continue. Afin de vérifier l'efficacité du traitement, des coupons traités ont été introduits dans une boucle simulant le milieu primaire.

Des expériences et des calculs ont été mis en œuvre pour tenter d'expliquer l'enrichissement en chrome de la surface à l'aide de ce procédé. Les résultats expliquent l'enrichissement en chrome jusqu'à la solidification du bain liquide en surface qui précède la formation du Cr_2O_3 favorisée par la forte affinité du chrome avec l'oxygène et la grande stabilité de l'oxyde Cr_2O_3 .

Mots clés : traitement laser, oxyde de chrome, alliage 690, simulation, fusion, solidification rapide.

Laser surface treatment on a nickel based alloy in order to form chromium oxide to reduce cations release in primary circuit. Experimental and numerical study of laser mater interaction.

ABSTRACT : Alloy 690 (60%Ni, 30%Cr, 10%Fe) is mainly used in primary circuit pipes for nuclear power plants.

The aim of this thesis is to form a Cr_2O_3 layer, using laser surface melting, with the objective of creating a chromium-rich oxide layer. In order to optimize the treatment, it was first important to determine parameters influence on the layer oxide properties then, with the objective of a deeper understanding of mechanisms involved, to address thermo-physical phenomena occurring during and after the laser pulse striking the upper surface.

A deep parametric study first enabled to find an optimized laser surface treatment which produces chromium enrichment of the upper surface and a dense and continuous oxide layer. This treatment has been applied on samples, set in a primary medium simulation loop.

Experiments and calculations were carried out to provide understanding of surface chromium enrichment by laser process. The results were shown to explain chromium enrichment until melt pool solidification occurred on the upper surface, assumingly just before chromium oxide formation. This was also promoted by a high affinity with oxygen and a higher stability of Cr_2O_3 oxide compared with other potential oxide formation.

Keywords : laser treatment, chromium oxide, Alloy 690, simulation, melting, high rate solidification.

