

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux



Thèse de Doctorat en Génie des Matériaux

## **Etude de la boruration des aciers industriels : Modélisation et Expérimentation**

Hichem SALHI, Magister en Mécanique des Matériaux, EMP

Sous la direction de Mrs.

Mohammed-El Amine DJEGHLAL Professeur à l'ENP

Omar ALLAOUI Professeur à Université de Laghouat

Présentée et soutenue publiquement le 13/02/2020

### **Composition du Jury :**

Président	: Mr. AKRETCHE D.E	Professeur	ENP
Directeur de thèse	: Mr. DJEGHLAL M.E	Professeur	ENP
Co- Directeur	: Mr. ALLAOUI Omar	Professeur	Université Laghouat
Examineurs	: Mr. CHITROUB Mohamed	Professeur	ENP
	Mr. AZZAZ Mohamed	Professeur	USTHB
	Mr. BELOUHRANI M.E	Professeur	ENST
	Mr. May Abdelghani	MCA	EMP
Invité	: Mr. CHILALI Abderrazak	MCB	ENPEI



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux



Thèse de Doctorat en Génie des Matériaux

## **Etude de la boruration des aciers industriels : Modélisation et Expérimentation**

Hichem SALHI, Magister en Mécanique des Matériaux, EMP

Sous la direction de Mrs.

Mohammed-El Amine DJEGHLAL Professeur à l'ENP

Omar ALLAOUI Professeur à Université de Laghouat

Présentée et soutenue publiquement le 13/02/2020

### **Composition du Jury :**

Président	: Mr. AKRETCHE D.E	Professeur	ENP
Directeur de thèse	: Mr. DJEGHLAL M.E	Professeur	ENP
Co- Directeur	: Mr. ALLAOUI Omar	Professeur	Université Laghouat
Examineurs	: Mr. CHITROUB Mohamed	Professeur	ENP
	Mr. AZZAZ Mohamed	Professeur	USTHB
	Mr. BELOUHRANI M.E	Professeur	ENST
	Mr. May Abdelghani	MCA	EMP
Invité	: Mr. CHILALI Abderrazak	MCB	ENPEI

باسم الله الرَّحْمَن الرَّحِيم

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*À ma chère mère*

*À ma chère femme*

*À tous ceux qui me sont chers.*

# Remerciements

*Tout d'abord, je remercie le Bon Dieu tout puissant de m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement au **M.DJEGHLAL.M.E.A** qui a encadré ce travail, me faisant ainsi profiter de ses compétences et de sa rigueur scientifique; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour le temps qu'il a bien consacré à cette étude.*

*Je voudrais remercier vivement mon co-directeur de thèse, **M.Omar ALLAOUI** de m'avoir accueilli dans **LE** laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires au bon déroulement de mon travail.*

*Je remercie vivement **M.Abderrazak CHILALI** Maître de Conférences à l'ENPEI de Rouiba, pour son aide, sa compréhension et m'avoir encouragé à réaliser cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma profonde gratitude, je n'oublierai jamais nos rencontres et nos discussions.*

*Je témoigne également ma profonde gratitude au **M.ABDI Abderresak** pour m'avoir apporté une contribution dans ce travail.*

*Je remercie en particulier, **M.Alain Iost**, Professeur émérite à l'ENSAM de Lille - (France), qui m'a aidé énormément pour publier mes articles.*

*Je remercie également les enseignants chercheurs du laboratoire **Mechanics Surfaces and Materials Processing (MSMP)** à École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (**ENSAM**) de Lille. Particulièrement les Professeurs **Alex Montagne** et **Alberto Mejias** pour leurs conseils.*

*J'adresse mes respectueux remerciements au **M.AKRETCHE D.E**, directeur de l'ENP pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*J'exprime mes remerciements aux membres de jury :*

*Monsieur **BELOUHRANI M.E**, Professeur à l'ENST ;*

*Monsieur **AZZAZ Mohamed**, Professeur à l'USTHB ;*

*Monsieur **CHITROUB Mohamed**, professeur à l'ENP ;*

*Monsieur **May Abdelghani**, MCA à l'EMP ;*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## ملخص

يهدف هذا العمل لدراسة تجريبية لبوررة الحديد من نوع 321،431 و FDMA في صندوق داخل فرن فيه كل من مسحوق البورير، فليبوررات الصوديوم وكربيد السليسيوم في درجة حرارة 950 و زمن معالجة 1 و 8 ساعات، الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة تأثير عملية البوررة على الخصائص الميكانيكية (التمدد الحراري)، أيضا سلوك البوررة ضد تآكل عينات فولاذية في وسط ملحي تحت تأثير الأحتكاك الميكانيكي، أيضا سلوك البوررة ضد تآكل عينات فولاذية في وسط حمضي. أولا، أجريت تحاليل البنية المجهرية بواسطة مجهر المسح الإلكتروني وأيضا حيود الأشعة السينية. ثانيا الدراسة الميكانيكية و الكهروكيميائية باستخدام تقنيات مختلفة؛ منحنيات الاستقطاب ومطياف الممانعة الكهروكيميائية و المنحنيات التريبولوجية.

**المفاتيح:** التآكل، الصلب، البوررة، المعالجة الكيميوحرارية، التمدد الحراري.

## Abstract

The aim of the work is the study of the effect of boriding treatment in the creep and the tribological behaviours of a 321,431 and FDMA borided and non-borided steel materials, and against corrosion in acid and saline medium. The alloy steel substrates were borided by a powder-pack boriding process during 1 and 8 hours at 950°C. The study was first performed using metallographic study by scanning electron microscopy coupled with EDX, and X-ray diffraction XRD. The second component is an electrochemical study or different techniques such as polarization curves, tribocorrosion and electrochemical impedance spectroscopy EIS. In particular, boride layers showed excellent mechanical properties and they were found to be more creep and wear resistant compared to base steel substrates. The obtained results under tribocorrosion conditions showed also that, even though the borided steels presented lower corrosion performances, the synergistic effect between corrosion and wear acting together resulted in a decrease of their COF values and material losses with respect to bare steels.

**Key words:** corrosion, wear, thermochemical treatment, boriding, iron borides, electrochemical methods, creep.

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement en fluage par indentation des matériaux, ainsi l'effet de traitement de boruration en poudre pendant 1 et 8 heure à 950°C contre la corrosion et tribocorrosion des échantillons métallique en acier 321,431 et FDMA dans un milieu salin et acide. Cette étude a été effectuée en deux grands volets, le premier comporte une étude métallographique par microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX, et diffraction des rayons X, et une caractérisation mécanique par tribomètre, nanoindenteur, profilomètre. Le deuxième volet constitue une étude électrochimique par différentes techniques comme les courbes de polarisation et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique SIE. Les résultats issus des tests de fluage par nanoindentation ont montré que les aciers borurés présentent des faibles déplacements de fluage en raison probablement de leur rigidité et de leurs duretés élevées, ainsi que de leur faible ductilité par rapport aux substrats en acier non borurés. Les tests tribologiques menés dans cette étude ont montré que les aciers borurés présentent une résistance à l'usure supérieure à celle des aciers non borurés

**Mots clés :** Corrosion, usure, traitements thermochimiques, boruration, borures de fer, méthodes électrochimiques, fluage.

# Table des Matières

---

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Liste des Abréviations

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

17

### Chapitre 1 : Généralité sur la boruration

1.1	Introduction	21
1.2	Définition de la boruration	21
1.3	Les différents types de boruration	22
1.3.1	La boruration par voie gazeuse	22
1.3.2	La boruration par voie solide	23
1.3.3	La technique des poudres	23
1.3.4	La boruration en pâte	24
1.3.5	La boruration par voie liquide	25
1.3.6	La boruration chimique en bain de sel fondu	25
1.3.7	Boruration en Bain de sel électrolytique	25
1.4	Influence des éléments d'alliage	26
1.4.1	Le carbone	26
1.4.2	Le nickel	26
1.4.3	Le chrome	27
1.4.4	Le manganèse	27
1.4.5	Le molybdène	27
1.5	Caractéristiques des couches FeB et Fe <sub>2</sub> B	27
1.6	Avantages de traitement de boruration	28
1.7	Résistance à la corrosion des aciers exposés à la boruration	28
1.8	La dureté	29
1.9	Morphologie des couches borurées	29
1.10	Les applications industrielles de la boruration	31
1.11	Conclusion	32

---

### Chapitre 2 : Fluage par indentation

2.1	Généralités	34
2.2	Fluage par indentation	36
2.3	Analyse de la courbe de fluage par indentation	37
2.3.1	Lois descriptives ou phénoménologiques	37
2.3.2	Modèles rhéologiques	40
2.4	Mécanismes de fluage par indentation	41
2.5	Conclusion	42

---

### Chapitre 3: Notions générales sur la corrosion

3.1	Introduction	44
3.2	Généralités sur la corrosion	44
3.2.1	Définition de la corrosion	44
3.2.2	Facteurs de corrosion	45
3.2.3	Processus de corrosion	45
3.2.3.1	Corrosion chimique	46
3.2.3.2	Corrosion électrochimique (humide)	46
3.2.3.3	Corrosion bactérienne (corrosion biochimique)	47
3.3	Corrosion électrochimique des aciers	47
3.3.1	Corrosion électrochimique du fer	47

## Table des Matières

---

3.3.2	La double couche électrique	49
3.3.3	Cinétique d'un processus électrochimique simple	50
3.3.3.1	Loi de Nernst	50
3.3.3.2	Diagramme de Pourbaix	51
3.3.3.3	Relation courant-tension	52
3.3.3.4	Droites de Tafel : notion de cinétique électrochimique	53
3.3.3.5	Loi de Faraday	54
3.3.3.6	Vitesse de corrosion	55
3.4	Types de corrosion	55
3.4.1	Corrosion uniforme	56
3.4.2	Corrosion par piqûre	56
3.4.3	Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)	57
3.4.4	La corrosion cavernueuse	58
3.4.5	Corrosion inter granulaire	58
3.4.6	Corrosion sous contrainte mécanique	59
3.5	Classification des procédés de protection contre la corrosion	59
3.5.1	Protection par inhibiteurs	60
3.5.1.1	Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	60
3.5.1.2	Classification des inhibiteurs	61
3.5.2	Protection par revêtement	61
3.5.3	Protection par revêtement non métallique	61
3.5.4	Protection par revêtements métalliques	62
3.5.5	La protection électrochimique	62
3.5.6	Protection cathodique	63
3.5.6.1	Protection par anode sacrificielle	63
3.5.6.2	Protection par un courant imposé	63
3.5.7	Protection anodique	63
3.5.8	Protection par un traitement de surface	64
3.5.8.1	Traitement par transformation structurale	64
3.5.8.2	Traitement par conversion	64
3.5.8.3	Traitements thermochimiques de diffusion	64
3.5.9	Classification des traitements thermochimiques	65
3.5.10	L'importance des traitements thermochimiques	65
3.6	Conclusion	65

---

## Chapitre 4 : Généralité sur la tribologie et la tribocorrosion

4.1	Aperçu historique sur le développement de la tribologie	68
4.2	Usure des surfaces de contact	71
4.3	Mécanismes d'usure	72
4.3.1	Usure abrasive	73
4.3.2	Usure adhésive	73
4.3.3	Usure corrosive (ou tribochimique ou tribocorrosive)	74
4.3.4	Usure par fatigue	75
4.4	Lois d'usure	76
4.5	Tribocorrosion	76
4.5.1	Influence de la corrosion sur les conditions de frottement et d'usure	78
4.5.2	Approche sur le troisième corps	79
4.6	Conclusion	80

---

## Table des Matières

---

### **Chapitre 5: Étude expérimentale de la boruration**

5.1 Introduction	82
5.2 Matériaux étudiés	82
5.3 Description du procédé de boruration par les poudres	82
5.4 Techniques expérimentales	83
5.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	83
5.4.2 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)	83
5.4.3 Tests d'indentation	83
5.4.4 Tests d'usure et de friction	84
5.4.5 Tests de profilométrie optique	84
5.4.6 Tests de tribocorrosion	85
5.4.7 Tests de corrosion	86
5.5 Caractérisations des couches borurées	87
5.5.1 Microstructure des aciers borurés	87
5.5.2 Propriétés mécaniques	91
5.6 Conclusion	94

---

### **Chapitre 6 Analyse du comportement nano-fluage et tribologique des aciers borurés et non borurés**

6.1 Introduction	97
6.2 Processus de fluage par nanoindentation	97
6.3 Modélisation du fluage par nanoindentation	98
6.3.1 Modèle de Mahmudi et al	99
6.3.2 Le modèle de Beake	99
6.3.3 Modèle de Choi et al	99
6.3.4 Modèle de Chinh et Szommer	99
6.4 Analyse de fluage par nanoindentation	105
6.5 Caractérisation d'usure et de frottement	108
6.6 Conclusion	113

---

### **Chapitre 7: Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %**

7.1 Introduction	115
7.2 Résistance à la corrosion des aciers borurés et non borurés	115
7.3 Comportement à la tribocorrosion des aciers borurés et non borurés	119
7.3.1 Résistance à la corrosion pendant le glissement	121
7.3.2 Caractérisation d'usure et de frottement	123
7.4 Conclusion	129

---

### **Chapitre 8: Caractérisations électrochimiques des aciers borurés et non borurés dans 1 mol HCl**

8.1 Introduction	131
8.2 Mesure du potentiel d'abandon	131
8.2.1 Mesure du potentiel d'abandon de l'acier 321	131
8.2.2 Mesure du potentiel d'abandon de l'acier 431	132
8.2.3 Mesure du potentiel d'abandon de l'acier FDMA	133
8.3 Etude de l'effet de la boruration par polarisation linéaire	133
8.3.1 Polarisation linéaire pour l'acier 321	134
8.3.2 Polarisation linéaire de l'acier 431	135
8.3.3 Polarisation linéaire de l'acier FDMA	137

## **Table des Matières**

---

8.4 Comparaison entre les échantillons borurés	<b>138</b>
8.5.1 Etude de l'effet de l'immersion sur l'acier inoxydable 321	<b>140</b>
8.5.2 Etude de l'effet de l'immersion de l'acier inoxydable 431	<b>140</b>
8.5.3 Etude de l'effet de l'immersion de l'acier FDMA	<b>151</b>
8.6 Modélisation de l'interface électrode-électrolyte	<b>145</b>
8.7 Conclusion	<b>146</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>148</b>
<hr/>	
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>151</b>
<b>ANNEXE A</b>	<b>167</b>
<b>ANNEXE B</b>	<b>168</b>
<b>ANNEXE C</b>	<b>176</b>
<b>ANNEXE D</b>	<b>178</b>

---

## Liste des Tableaux

---

### **Chapitre 1 : Généralité sur la boruration**

Tableau 1.1. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures de fer	28
Tableau 1.1. Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées	31

### **Chapitre 2 : Fluage par indentation**

Tableau 2.1. Valeurs du Coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation déterminé par fluage par indentation en utilisant l'équation (2.8) et celles obtenues par fluage classique	39
---	----

### **Chapitre 3: Notions générales sur la corrosion**

Tableau 3.1. Facteurs influençant la corrosion	45
Tableau 3.2. Cinétique de corrosion	55

### **Chapitre 5: Étude expérimentale de la boruration**

Tableau 5.1 Identification des échantillons aciers	82
Tableau 5.2. Composition chimique des trois matériaux X6CrNiTi18-10, X17CrNi16-2 et 30NiCrMo16	82
Tableau 5.3. Conditions des tests de frottement	84
Tableau 5.4 Paramètre des tests de tribocorrosion	86
Tableau 5.5. Synthèse des moyens de caractérisation utilisés	87

### **Chapitre 6 Analyse du comportement nano-fluage et tribologique des aciers borurés et non borurés**

Tableau 6.1. Paramètres d'ajustement des quatre modèles analytiques considérés	104
Tableau 6.2. Valeurs des exposants de contrainte et des indices de sensibilité à la vitesse de déformation (SRS) obtenues pour les aciers non borurés et borurés	107

### **Chapitre 7: Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %**

Tableau 7.1. Paramètres électrochimiques des aciers non borurés et borurés	118
--	-----

### **Chapitre 8: Caractérisations électrochimiques des aciers borurés et non borurés dans 1 mol HCl**

Tableau 8.1. Paramètres électrochimiques de l'acier 321	134
Tableau 8.2. Paramètres électrochimiques de l'acier 431	136
Tableau 8.3. Paramètres électrochimiques de l'acier FDMA	137
Tableau 8.4. Comparaison des paramètres électrochimiques des aciers borurés	139
Tableau 8.5. Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon 321 boruré	141
Tableau 8.6. Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon 321 non boruré	141
Tableau 8.7. Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon 431 boruré	144
Tableau 8.8. Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon 431 non boruré	145
Tableau 8.9. Les résultats du graphe de Nyquist pour l'échantillon FDMA boruré	147
Tableau 8.10. Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon FDMA non boruré	148

## Liste des Figures

---

### Chapitre 1 : Généralité sur la boruration

- Figure 1.1. Couches des borures  $Fe_2B$  formées sur l'Acier au carbone AISI 1018 30  
Figure 1.2. Couches des borures formés  $Fe_2B$  et  $FeB$  sur Acier AISI 316 30

### Chapitre 2 : Fluage par indentation

- Figure 2.1. Principe du premier test de dureté mis en œuvre par Brinell 34  
Figure 2.2. Courbe charge déplacement en indentation instrumentée 35  
Figure 2.3 (a) Courbes typiques représentant la variation de la charge avec le déplacement de l'indenteur au cours de l'essai de fluage, (b) Courbe de fluage par indentation : déplacement de l'indenteur en fonction du temps de maintien 36  
Figure 2.4. Modèle de fluage viscoélastique linéaire : (a) Représentation du matériau; (b) Représentation du couple matériau/instrument 40  
Figure 2.5. Mécanismes contribuant au fluage par indentation 42

### Chapitre 3: Notions générales sur la corrosion

- Figure 3.2. Schéma descriptif de la double couche à l'interface métal-solution 50  
Figure 3.3. Diagramme de Pourbaix relatif au fer en milieu aqueux ( $Fe-H_2O$ ) 52  
Figure 3.4. Graphe Droites de Tafel d'après 54  
Figure 3.5. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier 56  
Figure 3.6. Propagation d'une piqûre en milieu chloruré 57  
Figure 3.7. Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable 57  
Figure 3.8. Exemple de corrosion galvanique 58  
Figure 3.9. Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré 58  
Figure 3.10. Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl 59  
Figure 3.11. La corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable 59  
Figure 3.12. Schéma du principe du revêtement métallique 62  
Figure 3.13. Schéma du principe du traitement par conversion 64  
Figure 3.14. Schéma du principe du traitement par diffusion 65

### Chapitre 4 : Généralité sur la tribologie et la tribocorrosion

- Figure 4.1. Phases de dégradation par usure d'une pièce ou d'un mécanisme 72  
Figure 4.2. Mécanisme d'usure abrasive 73  
Figure 4.3. Etat de surface après une usure abrasive 73  
Figure 4.4. Mécanisme d'usure adhésive 74  
Figure 4.5. Etat de surface après une usure adhésive 74  
Figure 4.6. Mécanisme d'usure corrosive 75  
Figure 4.7. Etat de surface après une usure corrosive 75  
Figure 4.8. Mécanisme d'usure par fatigue 75  
Figure 4.9. Etat de surface après une usure par fatigue 75  
Figure 4.10. Schéma représentant l'ensemble des éléments, paramètres de fonctionnement mécaniques, électrochimiques et caractéristiques du système (matériaux, environnement, contact)-dont les influences simultanées doivent être prises en compte dans l'étude d'un processus de tribocorrosion 77  
Figure 4.11. Importance pratique de la tribocorrosion 78  
Figure 4.12. Schéma des flux des matériaux et des réactions dans un système de tribocorrosion impliquant un métal passif (le premier corps), un corps inerte (le deuxième corps) du point de vue mécanique et électrochimique et un troisième corps 79

### Chapitre 5: Étude expérimentale de la boruration

- Figure 5.1. Schéma en coupe de la cellule tribo-corrosion 85  
Figure 5.2. Cellules des mesures électrochimiques 86  
Figure 5.3. Spectromètre d'impédance électrochimique PARSTAT 4000 87

## Liste des Figures

---

Figure 5.4. Observations au microscope électronique à balayage effectuées sur des coupes transversales des échantillons borurés après 8h de traitement: (a) 321, (b) 431 et (c) FDMA **88**

Figure 5.5. Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à la surface des aciers non borurés et borurés: (a) acier 321, (b) acier boruré 321, (c) acier 431, (d) acier boruré 431, (e) acier FDMA, (f) acier boruré FDMA **89**

Figure 5.6. Evolution de la longueur L en fonction de la teneur en Cr et/ou en Ni des aciers borurés. Figure insérée : Evolution de la longueur L en fonction de la densité moyenne. **91**

Figure 5.7. Courbes charge-déplacement de: (a) substrats en acier de base et (b) couches de borure **93**

Figure 5.8. Propriétés mécaniques des aciers non borurés et borurés. (a) module de Young, (b) dureté, (c) profondeur maximal d'indentation et (d) profondeur d'indentation résiduelle. **94**

### Chapitre 6 Analyse du comportement nano-fluage et tribologique des aciers borurés et non borurés

Figure 6.1. Variation de la profondeur d'indentation en fonction du temps de maintien pour: (a) les aciers non borurés et (b) les aciers borurés **98**

Figure 6.2. Variation de la profondeur d'indentation en fonction du temps de maintien pour l'acier 321 boruré et non boruré, et application des différents modèles pour décrire les courbes de fluage: (a) Mahmudi et al, (b) Beake, (c) Choi et al. and (d) Chinh et Szommer **101**

Figure 6.3. Variation de la profondeur d'indentation en fonction du temps de maintien pour l'acier 431 boruré et non boruré, et application des différents modèles pour décrire les courbes de fluage: (a) Mahmudi et al, (b) Beake, (c) Choi et al and (d) Chinh et Szommer **102**

Figure 6.4. Variation de la profondeur d'indentation en fonction du temps de maintien pour l'acier FDMA boruré et non boruré, et application des différents modèles pour décrire les courbes de fluage: (a) Mahmudi et al, (b) Beake, (c) Choi et al. and (d) Chinh et Szommer **103**

Figure 6.5. Vitesse de déformation en fonction de la dureté dans un système de coordonnées logarithmique pour les aciers non borurés et borurés : (a) 321, (b) 431 et (c) FDMA **107**

Figure 6.6. Evolution du coefficient de frottement des aciers borurés 321, 431, FDMA à: (a) 3N et (b) 7N après une distance de glissement de 4000 m **108**

Figure 6.7.(a) Evolution des pertes de masse de tous les aciers borurés à 3N et 7N après une distance de glissement de 6000 m. b) Évolution des pertes de masse de tous les aciers non borurés à 3 N et 7 N après une distance de glissement de 500 m **109**

Figure 6.8. Images 2D et 3D obtenues par profilométrie optique des traces d'usure obtenus après une distance de glissement de 6000 m à 7 N: (a) 321 non boruré, (b) 321 boruré, (c) 431 non boruré, (d) 431 boruré, (e) FDMA non boruré et (f) FDMA boruré **110**

Figure 6.9. Micrographies MEB de la surface usée de tous les matériaux borurés: a) acier 321 à 3N, b) acier 321 à 7 N, c) acier 431 à 3 N, d) acier 431 à 7 N, e) Acier FDMA à 3 N, et f) acier FDMA à 7 N après une distance de glissement de 6000 m **112**

### Chapitre 7: Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %

Figure 7.1.Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% des différents d'aciers (a) non-borurés et (b) borurés. **115**

Figure 7.2.Observations microscopiques de la surface des échantillons borurés (a) 321, (b) 431 et (c) FDMA. Observations microscopiques transversales d'échantillons borurés (d) 321, (e) 431 et (f) FDMA. **116**

Figure 7.3.Courbes de polarisation des différents aciers immergés dans la solution NaCl(3,5%) : (a) non-borurés et (b) borurés. **117**

Figure 7.4.Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% des différents d'aciers (a) non-borurés et (b) borurés, pendant les essais de tribocorrosion. **120**

Figure 7.5.Courbes de polarisation dans la solution NaCl (3,5%) des différents aciers (a) non-

## Liste des Figures

---

borurés et (b) borurés, au cours des essais de tribocorrosion.	<b>121</b>
Figure 7.6. Comparaison de la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) de: (a et b) aciers non borurés et (c et d) aciers borurés, lors des essais de corrosion et de tribocorrosion.	<b>122</b>
Figure 7.7. Evolution du coefficient de frottement des aciers 321, 431, FDMA après une distance de glissement de 5 m: (a) non borurés et (b) borurés.	<b>124</b>
Figure 7.8. Pertes de masse des aciers borurés et non borurés chargés à 7N après une distance de glissement de 5 m.	<b>125</b>
Figure 7.9. Images 2D et 3D obtenues par profilométrie optique des traces d'usure obtenus lors des essais de tribocorrosion: (a) 321 non boruré, (b) 321 boruré, (c) 431 non boruré, (d) 431 boruré, (e) FDMA non boruré et (f) FDMA boruré.	<b>127</b>
Figure 7.10. Micrographies MEB de la trace d'usure de tous les matériaux borurés et non borurés : (a) 321 non boruré, (b) 321 boruré, (c) 431 non boruré, (d) 431 boruré, (e) FDMA non boruré et (f) FDMA boruré.	<b>128</b>

### **Chapitre 8: Caractérisations électrochimiques des aciers borurés et non borurés dans 1 mol HCl**

Figure 8.15. Variation du potentiel d'abandon de l'acier 321 en fonction du temps	<b>132</b>
Figure 8.2. Variation du potentiel d'abandon de l'acier 431 en fonction du temps	<b>132</b>
Figure 8.3. Variation du potentiel d'abandon de l'acier FDMA en fonction du temps	<b>133</b>
Figure 8.4. Courbe de polarisation de l'acier 321 boruré et non boruré	<b>134</b>
Figure 8.5. Courbe de polarisation de l'acier 431 boruré et non boruré	<b>136</b>
Figure 8.6. Courbe de polarisation de l'acier FDMA boruré et non boruré dans milieu	<b>137</b>
Figure 8.7. Courbes de polarisation des aciers boruré	<b>138</b>
Figure 8.8. La courbe de Nyquist pour l'échantillon 321 boruré	<b>140</b>
Figure 8.9. La courbe de Nyquist pour l'échantillon 321 non boruré	<b>141</b>
Figure 8.10. La courbe de Nyquist pour l'échantillon 431 boruré	<b>144</b>
Figure 8.11. La courbe de Nyquist pour l'échantillon 431 non boruré	<b>145</b>
Figure 8.12. La courbe de Nyquist pour l'échantillon FDMA boruré	<b>147</b>
Figure 8.13. La courbe de Nyquist pour l'échantillon FDMA non boruré	<b>147</b>
Figure 8.14. Circuit électrique équivalent pour l'échantillon boruré	<b>150</b>
Figure 8.15. Circuit électrique équivalent pour l'échantillon non boruré	<b>150</b>

## Liste des Abréviations

---

$E$	: Module d'élasticité
$\nu$	: Coefficient de Poisson du matériau
$E_i$	: Module d'élasticité de l'indenteur
$\nu_i$	: Coefficient de Poisson de l'indenteur
$\sigma$	: Contrainte de fluage
$n$	: Coefficient de sensibilité à la contrainte
$\dot{\epsilon}$	: Vitesse de déformation
$A'$	: Paramètre dépendant du matériau
$H$	: Dureté
$P$	: Charge d'indentation
$C$	: Constante de Tabor
$h_0$	: Profondeur de déplacement de l'indenteur
$Q, t_c, A, B$ et $n$	: Constantes d'ajustement.
$\xi$	: Facteur de friction
$D$	: Coefficient de diffusion
$k_c, D_{O_2}, \delta_d$	: Constant standard de vitesse
$E_{corr}$	: Potentiel de corrosion [V]
$E_{\text{éq}}$	: Potentiel d'équilibre [V].
$H$	: Surtension [V].
$i$	: Courant [A].
$I$	: Densité de courant [ $A \cdot cm^{-2}$ ].
$I_{corr}$	: Densité de courant de corrosion [ $A \cdot cm^{-2}$ ].
$I_0$	: Densité de courant d'échange d'équilibre [ $A \cdot cm^{-2}$ ].
$\beta_a$	: Coefficient de transfert de charge anodique [V].
$\beta_c$	: Coefficient de transfert de charge cathodique [V].
$t$	: Temps [s].
$T$	: Température [ $^{\circ}C$ ].
$Z$	: Impédance [ $\Omega \cdot Cm^2$ ].
$R_e$	: Résistance de l'électrolyte [ $\Omega \cdot Cm^2$ ].
$R_c$	: Résistance de la couche de borure [ $\Omega \cdot Cm^2$ ].
$R_p$	: Résistance des pores [ $\Omega \cdot Cm^2$ ].
$CPE_c$	: Capacité de la couche de borure [ $F \cdot cm^{-2}$ ]
$CPE_p$	: Capacité du pore [ $F \cdot cm^{-2}$ ].
$f$	: Fréquence [Hz].
$F$	: Charge d'une mole d'électron [96500 C/mol].
$P$	: Taux de porosité [%].

## Liste des Abréviations

---

<b>R<sub>po</sub></b>	: Résistance de polarisation [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ].
<b>SIE</b>	: Spectroscopie d'impédance électrochimique.
<b>W</b>	: Capacité diffusive (Impédance de Warburg).
<b>n</b>	: Coefficient de transfert de charge .
<b>Z<sub>Rel</sub></b>	: Partie réelle de l'impédance.
<b>Z<sub>Img</sub></b>	: Partie imaginaire de l'impédance..
<b><math>\Omega</math></b>	: Pulsation.
<b>DRX</b>	: Diffraction des rayons X.
<b>MEB</b>	: Microscope électronique à balayage.
<b>EDS</b>	: Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie.
<b>Red</b>	: Réducteur.
<b>Ox</b>	: Oxydant.
<b>pH</b>	: Potentiel de l'Hydrogène.
<b>J</b>	: Unité imaginaire ( $j^2=-1$ ).
<b>CEE</b>	: Circuit électrique équivalent.
<b>XRF</b>	: Spectrométrie de fluorescence des rayons X.
<b>EI</b>	: L'efficacité d'inhibition de la corrosion.
<b>ECS</b>	: Electrode de référence au calomel saturé.
<b>ASTM</b>	: American Society of Testing and Material.
<b>PCO</b>	: Potentiel à circuit ouvert

***INTRODUCTION***  
***GÉNÉRALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

De nos jours, plusieurs traitements thermiques et thermochimiques des surfaces des matériaux d'ingénierie sont copieusement utilisés dans de nombreuses applications industrielles pour apporter des caractéristiques spécifiques intéressantes à ces matériaux. L'un des traitements thermochimiques est le procédé de boruration. Ce traitement consiste à introduire des atomes de bore à travers la surface des matériaux traités en vue de former des couches de borures sur leurs surfaces. Les couches ainsi formées ont généralement des caractéristiques très intéressantes à savoir : des propriétés de fluage [1-3], de dureté [3-5] et de résistance à l'usure [4, 5]. La boruration des composants ferreux entraîne la formation d'une couche monophasée ( $Fe_2B$ ) ou biphasée ( $FeB/Fe_2B$ ) via la diffusion du bore dans le substrat à haute température. Les comportements mécanique et chimique des aciers borurés peuvent être affectés par plusieurs facteurs tels que la température de boruration, la durée du traitement, leur composition chimique et la quantité du bore qui entoure leurs surfaces [6].

Plusieurs travaux de recherche ayant trait avec l'étude du comportement physique, mécanique et chimique des couches de borure ont été publiés jusqu'à présent [7-10]. Un grand nombre de ces recherches indiquent leurs nombreux avantages à savoir : une dureté élevée, une résistance élevée à l'usure, une résistance élevée à la traction, une résistance élevée en fluage [11-13] et une haute résistance à la corrosion dans les solutions alcalines et acides [10]. Néanmoins, l'un des inconvénients des couches de borure est leur fragilité [7, 9, 10] due probablement à la dureté élevée des phases de borure de fer et l'écart important entre leur dureté et celle du métal de base [10]. Les contraintes résiduelles générées par la grande différence de coefficients de dilatation thermique et les conductivités thermiques des phases  $FeB$  et  $Fe_2B$  peuvent également affecter la fragilité des couches de borure et leur force d'adhésion [10].

Ceci dit, l'incorporation des couches de borure dans des applications industrielles nécessite d'abord une caractérisation multidisciplinaire mécanique, physique et chimique. A cet effet, de nombreux auteurs dans la littérature ont étudié les propriétés nano-mécaniques (module d'élasticité, ténacité, dureté) des matériaux à base de borure [14-17]. Néanmoins, l'étude du comportement en fluage des couches de borure n'a pas fait l'objet de beaucoup de travaux de recherche jusqu'à présent. Les travaux qui existent actuellement [2, 18-28] se sont intéressés à l'évaluation du comportement en fluage par indentation d'autres matériaux comme les alliages de magnésium [25], les aciers à base de chrome [19] et les alliages péritectiques [18]. Plusieurs études scientifiques ont été également menées pour analyser la résistance à l'usure par glissement de matériaux à base de bore [29-34]. Dans l'ensemble, il a été conclu que la boruration améliore la résistance à l'usure et les propriétés de friction des aciers pour différentes vitesses de glissement et charges [29-34].

D'autre part, et vu l'existence de nombreux domaines d'applications industrielles où les matériaux utilisés doivent être protégés non seulement contre les problèmes sévères d'usure et de corrosion, mais également contre une combinaison de ceux-ci, tels que les outils utilisés dans productions pétrolière et gazière, [35] et les bio-implants (les articulations de la hanche et du genou), les couches de borures doivent être caractérisées en corrosion et en tribocorrosion (synergie entre la corrosion et l'usure due aux actions mécaniques) [36]. Cette synergie augmente la dégradation du métal avec l'apparition de contraintes internes et la propagation des microfissures. A ce propos, le comportement en tribocorrosion des aciers borurés n'est pas bien étudié et les travaux de la littérature restent relativement limités [35-38].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui a pour objectif principal d'effectuer une caractérisation comportementale globale de trois aciers borurés et non borurés. Cette caractérisation concerne les comportements nanomécanique, en nano-fluage, tribologique, corrosif, électrochimique et tribocorrosif des matériaux de l'étude. A cet effet, des observations microscopiques sur les échantillons borurés ont été effectuées en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB), tandis que l'analyse des phases a été effectuée par diffraction à rayon X. Les propriétés nanomécaniques (dureté, module d'élasticité et ductilité) des matériaux borurés et non borurés ont été déterminées en analysant les résultats issus des tests de nanoindentation. Plusieurs propriétés d'usure et de friction à savoir en particulier les coefficients de frottement et d'usure, qui permettent d'appréhender les mécanismes d'endommagement qui se produisent au sein des matériaux étudiés ont été déterminés. La résistance à la corrosion des couches de borure a été évaluée à l'aide des courbes de potentiel à circuit ouvert (PCO), courbe de polarisation (Tafel) et les diagrammes d'impédance électrochimique. L'effet de la synergie entre l'usure et la corrosion a également été évalué.

Ce mémoire s'articule autour de deux parties :

La première partie est dédiée à une synthèse bibliographique permettant de faire un état des connaissances concernant les différents points abordés lors de ce travail.

Cette partie comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre consiste en une vaste synthèse bibliographique sur les notions fondamentales concernant la boruration et les matériaux susceptibles à ce traitement, ainsi que les phénomènes métallurgiques nécessaires à sa compréhension, et puis les différents procédés de boruration, l'influences des éléments d'addition et enfin leur applications industrielles ;
- Le deuxième chapitre résume l'état de l'art sur le phénomène de fluage par indentation ;

- Le troisième chapitre porte sur des généralités sur la corrosion électrochimique des aciers et une description des méthodes générales de lutte contre la corrosion ;
- Le quatrième chapitre présente un état de l'art sur la tribologie, la tribocorrosion, les différents mécanismes d'usure et un aperçu général sur la notion du troisième corps.

La deuxième partie comprend quatre chapitres :

- Le cinquième chapitre décrit les méthodes expérimentales : préparation des échantillons et mise en œuvre des essais de boruration, ainsi que les outils expérimentaux d'investigation nécessaires à la caractérisation métallurgique, mécanique et électrochimique des couches de borures employés lors de cette étude ;
- Le sixième chapitre est consacré aux résultats issus des tests de fluage par indentation. Les propriétés tribologiques des substrats borurés et non-borurés sont également présentées dans ce chapitre;
- Le septième chapitre est dédié à l'évaluation expérimentale des comportements tribologiques des couches de borures examinés sous l'influence de la corrosion saline ;
- Le huitième chapitre est relatif à l'ensemble des résultats électrochimiques obtenus dans un milieu acide 1M HCl.

Une conclusion générale accompagnée de quelques perspectives sont proposées, et finaliseront l'ensemble de cette étude.

***Chapitre 01***  
***Généralité sur la boruration***

### **1.1 Introduction**

La corrosion, l'usure et la fatigue sont parmi les mécanismes les plus importants qui conduisent à la dégradation des matériaux, ce qui entraîne leur endommagement. La performance des matériaux et la durée de vie dépendent dans de nombreux cas des propriétés d'un composant dans sa région de surface.

Plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés des surfaces de ces alliages sur le plan mécanique, physico-chimique et tribologique. C'est pourquoi, des traitements de surface tels que la boruration, la nitruration, la cémentation et la carbonituration sont appliqués pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel.

Les traitements de surface thermochimiques des composants en acier sont d'une grande importance pour l'industrie ; les propriétés mécaniques (résistance à la fatigue et à l'usure) et chimiques (résistance à la corrosion) de la couche superficielle des pièces traitées peuvent être considérablement améliorées par les changements chimiques et structuraux .

La boruration est l'un des techniques fiables et réalisables parmi une grande variété des traitements thermochimiques connus aujourd'hui.

### **1.2 Définition de la boruration**

La boruration est un traitement thermochimique qui consiste à chauffer un matériau bien nettoyé dans un intervalle de 700 à 1000°C, de préférence de 1 à 12 h, en contact avec une poudre solide contenant du bore, une pâte, un liquide ou un gaz [39].

Ce traitement peut être appliqué aux matériaux ferreux (aciers et fontes), à certains matériaux non ferreux tels que le titane, le tantale, le niobium, le zirconium, le molybdène et les alliages à base de nickel. Le terme boruration désigne l'enrichissement de la surface d'un matériau avec du bore.

Pendant le traitement, les atomes de bore diffusent dans la surface des pièces et réagissent avec les atomes, tels que le fer, le chrome, le nickel, le cobalt, le molybdène, le tungstène et le titane, créant des borures métalliques [40].

Les atomes de bore ont une taille relativement petite et une grande mobilité, par conséquent, ils peuvent facilement se diffuser au sein des alliages ferreux, formant FeB et/ou Fe<sub>2</sub>B.

Par boruration, des couches très dures sont produites, ce qui permet une meilleure résistance à l'usure et à l'abrasion que les autres procédés thermo-chimiques tels que la carburation la nitruration ou la carbonitruration[40].

### 1.3 Les différents types de boruration

Comme c'est le cas pour d'autres traitements de surface thermo-chimiques, La boruration peut être réalisée par trois voies : solide, liquide et gazeuse [41].

#### 1.3.1 La boruration par voie gazeuse

Dans ce type de traitement, la boruration est basée sur la décomposition thermique des éléments volatils à base du bore. Le processus est généralement réalisé dans une plage de température de 700-950 ° C avec des débits de gaz prédéfinis.

Le gaz de traitement est typiquement composé d'un mélange de :

- Diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et hydrogène H<sub>2</sub>.

La réaction de boruration est :



- L'halogénure de bore (BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>) et l'hydrogène ou un mélange azote hydrogène selon les réactions chimiques



- Composés organiques a base du bore : Les composés les plus utilisés sont le tri méthyl de bore (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B et le tri éthyle de bore (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B [41].

Ce type de boruration n'est généralement pas utilisée dans l'industrie en raison des inconvénients et du danger des produits utilisés dans ce type de traitement. En effet, le diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) est largement connu pour être toxique et inflammable. Les halogénures de bore (BCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> et BBr<sub>3</sub>) conduisent à des couches de borure non compactes avec de faibles propriétés mécaniques. Enfin, les composés organiques du bore tels que (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B et (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B sont mieux utilisés dans la cémentation que dans la boruration en raison de la forte teneur en

carbone de ces composés. Ce type de boruration fait que la couche de borure devient cassante et peu entremêlée de sorte qu'elle se déverse facilement du substrat [42].

### **1.3.2 La boruration par voie solide**

Elle a beaucoup d'applications industrielles en raison de sa propreté et de sa simplicité. Le mélange de poudre est formé de trois composants : une source riche en bore, un activateur qui sert à déposer les atomes sur la surface traitée et un diluant inerte.

Elle englobe deux techniques :

### **1.3.3 La technique des poudres**

Cette technique est la plus largement utilisée en raison de sa facilité de manipulation, la sécurité, et la possibilité de changer la composition du mélange de poudre, le besoin d'équipement limité et les besoins économiques. Le procédé consiste à emballer les pièces recuites, nettoyées et lisses dans un mélange de poudre contenu dans une boîte en acier thermorésistante de sorte que les surfaces à borure soient recouvertes de plusieurs couches épaisse. De nombreux mélanges de poudre ont été utilisés pour ce type de boruration [43].

Les substances communes produisant du bore sont le carbure de bore ( $B_4C$ ), le ferrobore et le bore amorphe ; les deux derniers ont un plus grand potentiel de bore, fournissent une couche plus épaisse et sont plus chers que le  $B_4C$ . Le carbure de silicium ( $SiC$ ) et l'alumine ( $Al_2O_3$ ) servent de diluants et ne participent pas à la réaction. Cependant,  $SiC$  contrôle la quantité du bore et empêche l'agglomération de l'agent de boruration.  $NaBF_4$ ,  $KBF_4$ ,  $(NH_4)_3BF_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $BaF_2$  et  $Na_2B_4O_7$  sont les activateurs de boruration [44].

Les compositions typiques de mélanges de boruration solides commerciaux sont :

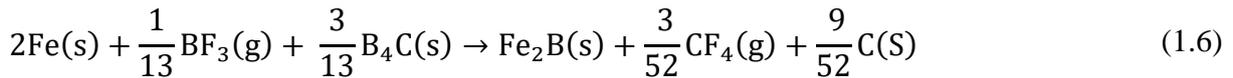
- 5 % de  $B_4C$ , 90% de  $SiC$ , 5% de  $KBF_4$  ;
- 5 % de  $B_4C$ , 90% de  $SiC$ , 5% de  $NaBF_4$  ;
- 50 % de  $B_4C$ , 45% de  $SiC$ , 5% de  $KBF_4$  ;
- 85% de  $B_4C$ , 15% de  $Na_2CO_3$  ;
- 95% de  $B_4C$ , 5% de  $Na_2B_4O_7$  ;
- 84% de  $B_4C$ , 16% de  $Na_2B_4O_7$  ;
- Bore amorphe contenant 95 à 97% de B ;
- 95% de bore amorphe, 5% de  $KBF_4$ .

Dans notre cas, le mécanisme de boruration par voie solide est régi par les réactions chimiques suivantes :

Au début du traitement, l'activateur  $\text{NaBF}_4$  se décompose thermiquement selon la réaction chimique (1.5) :



Le gaz  $\text{BF}_3$  ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  suivant la réaction chimique (1.6) :



Le carbure  $\text{B}_4\text{C}$  se décompose au contact du borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  à une température de  $600^\circ\text{C}$  selon la réaction chimique (1.7) :



Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche  $\text{Fe}_2\text{B}$  en direction du substrat. Le borure  $\text{FeB}$  peut aussi se former si la concentration en bore est de 16.23% en masse, selon la réaction chimique (1.8) :



Lorsque la concentration en bore reste voisine de 9% en masse, la couche borurée est formée uniquement de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Pour limiter la formation de la couche  $\text{FeB}$ , on utilise en général un diluant inerte qui est le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) [40].

### 1.3.4 La boruration en pâte

Cette technique est utilisée dans le commerce lorsque le mélange en poudre est difficile, plus coûteux ou prend du temps.

Pour ce procédé, les pâtes de boruration se composent de :

- Une pâte de 45% de  $\text{B}_4\text{C}$  (source riche en bore) et 55% de cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , additif de flux);
- Un mélange de poudre conventionnelle ( $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{SiC}$ - $\text{KBF}_4$ ) dans un bon liant (comme la nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle, la solution aqueuse de méthyle cellulose ou le silicate d'éthyle hydrolyse).

Dans ce processus, une atmosphère protectrice (par exemple, l'argon,  $\text{NH}_3$  fissuré ou  $\text{N}_2$ ) est nécessaire. Une couche dépassant  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur peut être obtenue après chauffage par

induction ou par résistivité à 1000°C pendant 20 minutes. Ce procédé présente un intérêt particulier pour les gros composants ou pour ceux nécessitant une boruration partielle (ou sélective) [45].

### **1.3.5 La boruration par voie liquide**

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique des éléments porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration [42].

### **1.3.6 La boruration chimique en bain de sel fondu**

Elle est effectuée dans une masse fondue à base de borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  à environ 900 à 950°C à laquelle on ajoute environ 30% en poids de  $\text{B}_4\text{C}$ . L'action de boruration peut être encore améliorée en remplaçant jusqu'à 20% en poids de  $\text{B}_4\text{C}$  par du ferroaluminium, car c'est un réducteur plus efficace. Cependant, des résultats meilleurs ont été obtenus en utilisant un mélange de bain de sel contenant 55% de borax, 40 à 50% de ferrobore et 4 à 5% de ferroaluminium. Il a également été montré que le bain salin 75/25  $\text{KBF}_4\text{-KF}$  peut être utilisé à des températures inférieures à 670°C pour les alliages au nickel et à des températures plus élevées pour les alliages ferreux pour augmenter l'épaisseur de couche de borure désirée [46].

### **1.3.7 Boruration en Bain de sel électrolytique**

Dans ce procédé, l'alliage ferreux agissant comme cathode et une anode en graphite sont immergés dans le borax électrolytique fondu à 940°C pendant 4 h en utilisant une densité de courant d'environ  $0,15 \text{ A/cm}^2$ . Les pièces sont ensuite refroidies à l'air. En général, les pièces sont mises en rotation pendant le traitement pour obtenir une couche uniforme. Une densité de courant élevée produit un revêtement mince sur les aciers faiblement alliés en peu de temps. Pour les aciers fortement alliés de plus forte épaisseur, des densités de courant plus faibles sont requises pendant une période plus longue [47].

La boruration liquide électrolytique permet des temps de traitement plus courts lors de l'application d'une densité de courant élevée, mais produit ensuite une couche à deux phases avec une grande quantité de FeB souvent indésirable

À l'état fondu, le tétra borate se décompose en acide borique et en oxygène naissant



Simultanément, les ions de sodium, après avoir été neutralisés au voisinage de la cathode, réagissent avec l'acide borique pour libérer le bore.



De cette manière, un fort potentiel de boruration est établi près de la région de la cathode. D'autres compositions de bain de sel électrolytique satisfaisantes comprennent [48] :

- Mélange de  $\text{KBF}_4$ -LiF-NaF-KF pour les pièces à traiter entre 600 et 900°C;
- Mélange de 20% KF-30% NaF-50% LiF-0,7  $\text{BF}_2$  (en % molaire) entre 800 et 900°C dans une atmosphère 90 %  $\text{N}_2$ -10 %  $\text{H}_2$  ;
- Mélange de 90% (KF-LiF) -10%  $\text{KBF}_4$  sous atmosphère d'argon ;
- Mélange de  $\text{KBF}_4$ -NaCl à 650 ° C -30% LiF + 70% KF) -10%  $\text{KBF}_4$  ;
- Mélange à 700 à 850 ° C (90% -80%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -20% NaCl entre 800 et 900 ° C.

#### **1.4 Influence des éléments d'alliage**

Les propriétés mécaniques des alliages borurés dépendent fortement de la composition et de la structure des couches de borure. La configuration en dent de scie, caractéristique de la couche de borure, domine avec le fer pur les aciers à faible teneur en carbone non alliés et les aciers faiblement alliés. Lorsque l'élément d'alliage et / ou la teneur en carbone de l'acier du substrat sont augmentés, le développement d'une structure en dent de scie est supprimé, et pour les aciers fortement alliés une interface lisse est formée. Les éléments d'alliage retardent principalement l'épaisseur (ou la croissance) de la couche de borure causée par la diffusion restreinte du bore dans l'acier en raison de la formation d'une barrière de diffusion [49].

##### **1.4.1 Le carbone**

Le carbone ne se dissout pas de manière significative dans la couche de borure et ne diffuse pas à travers la couche de borure. Lors de la boruration, le carbone est entraîné (ou diffusé) de la couche de borure à la matrice et formé avec le bore, de la Bore carburé en tant que couche séparée entre  $\text{Fe}_2\text{B}$  et la matrice [50].

##### **1.4.2 Le nickel**

Une réduction à la fois de la structure en dent de scie et de la profondeur du borure peut se produire avec les aciers à haute teneur en nickel. Le nickel se concentre sous la couche de borure ; il pénètre dans la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$  et dans certains cas, favorise la précipitation de

$\text{Ni}_3\text{B}$  à partir de la couche de  $\text{FeB}$ . Il se sépare également fortement à la surface de la zone sous-adjacente correspondant à la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . [51].

### **1.4.3 Le chrome**

Cet élément modifie considérablement la structure et les propriétés des borures de fer. Lorsque la teneur en chrome dans le matériau de base augmente, des améliorations progressives des effets suivants sont observées : formation de produits de réaction riches en bore, diminution de l'épaisseur du borure et aplatissement ou lissage de l'interface revêtement - substrat. En plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome ( $\text{CrB}$  et  $\text{Cr}_2\text{B}$ ). Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées [52].

### **1.4.4 Le manganèse**

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, Il se dissout dans le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  plutôt que dans le borure  $\text{FeB}$ .

### **1.4.5 Le molybdène**

Le molybdène augmente généralement la résistance à la corrosion des aciers ferritiques et austénitiques. Le but de l'addition de molybdène aux aciers inoxydables austénitiques Cr-Ni est d'augmenter la résistance au début des piqûres et la corrosion cavernieuse dans l'eau de mer et le chlore ainsi que la résistance à la corrosion générale des solutions d'acide sulfurique et d'acide phosphorique [53].

## **1.5 Caractéristiques des couches $\text{FeB}$ et $\text{Fe}_2\text{B}$**

Un revêtement de type unique ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) est généralement souhaitable qu'une couche à deux phases avec  $\text{FeB}$  pour des applications industrielles, en raison de la différence entre le volume spécifique et le coefficient de dilatation thermique du borure et du substrat [54].

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$  sont regroupés dans le tableau 1.1.

<b>Propriété</b>	<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	<b>FeB</b>
Température de fusion (°C)	1390	1550
Température de curie (°C)	742	325
Teneur en bore (% en masse)	8,83	16,23
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a=0,5078, c=0,4249	a=0,4053, b=0,5495
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	6,75	7,43
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> /°C)	7,65-9,2 aux environs de 800°C	23 dans la gamme de 200-600°C
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique ( μΩ.cm)	10	20
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30	10-20
Ténacité K <sub>IC</sub> (MPa <sup>1/2</sup> )	3.3	2.7

**Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures de fer [55]**

### **1.6 Avantages de traitement de boruration**

Le traitement de boruration possède un certain nombre d'avantages spéciaux par rapport aux autres traitements thermo-chimiques. Les deux avantages principaux sont la résistance à la corrosion et la dureté élevée des pièces borurées.

### **1.7 Résistance à la corrosion des aciers exposés à la boruration**

La boruration améliore considérablement la résistance à la corrosion et à l'érosion des matériaux ferreux dans les acides dilués et les milieux alcalins non oxydants [40].

Il convient de noter que les aciers borurés présentent une résistance à la corrosion plus élevée que les aciers traités par nitruration ou cémentation [56]. Plusieurs études ont estimé la résistance à la corrosion des aciers borurés. Le comportement à la corrosion de l'acier faiblement allié exposé à la boruration par électrolyse du sel fondu a été vérifié par immersion continue dans des solutions à 10% en volume de HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HClO<sub>4</sub> pendant 48 h à température ambiante. La présence de couches de FeB / Fe<sub>2</sub>B à la surface de l'acier faiblement allié réduit la vitesse de corrosion estimée en fonction de la perte de poids des éprouvettes [57].

La résistance à la corrosion des aciers exposés au processus de boruration est d'un ordre de grandeur supérieur à celui des aciers non protégés.

Indépendamment de la technique utilisée pour caractériser la résistance à la corrosion des aciers borurés, il a été démontré que la présence des couches de borure réduit l'effet corrosif dans les milieux acides et alcalins. Par exemple, les résultats de la résistance à la corrosion issus des mesures électrochimiques dans une solution désaérée  $H_2SO_4$  montrent que la vitesse de corrosion de l'acier boruré AISI 1018 est 100 fois plus faible que l'acier au carbone non boruré. De plus, pour la boruration des aciers AISI 4340 et AISI 304, la vitesse de corrosion était trois fois et huit fois inférieure à celle des aciers non borurés [58]

La résistance à la corrosion des aciers revêtus de borure dépend fortement de la quantité de porosité et de la microfissuration présentes au sein du revêtement. Un revêtement poreux ou fissuré permet la pénétration des éléments corrosifs dans le matériau de base, ce qui pourrait causer des dommages rapides dus à la corrosion si le matériau de base n'est pas intrinsèquement résistant à la corrosion [56].

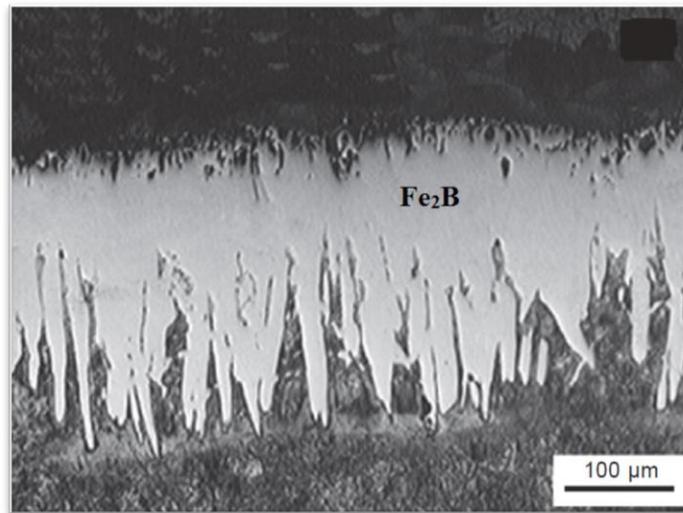
### **1.8 La dureté**

Plusieurs études ont analysé et comparé les effets de la nitruration, de la carburation et de la boruration sur les aciers. Les résultats obtenus pour les aciers borurés montrent des augmentations plus importantes de la dureté superficielle par rapport aux résultats de la cémentation et de la nitruration. Par exemple, les valeurs de dureté Vickers (HV) obtenues dans la zone proche de la surface pour l'acier 1010 exposé aux procédés de nitruration, de carburation et de boruration (avec 6 h d'exposition) étaient respectivement d'environ 360, 780 et 1420 HV [56]. La combinaison d'une dureté de surface élevée et d'un faible coefficient de frottement superficiel de la couche borurée apporte également une contribution significative dans la lutte contre les principaux mécanismes d'usure : adhérence, tribooxydation, abrasion et fatigue de surface [53].

### **1.9 Morphologie des couches borurées**

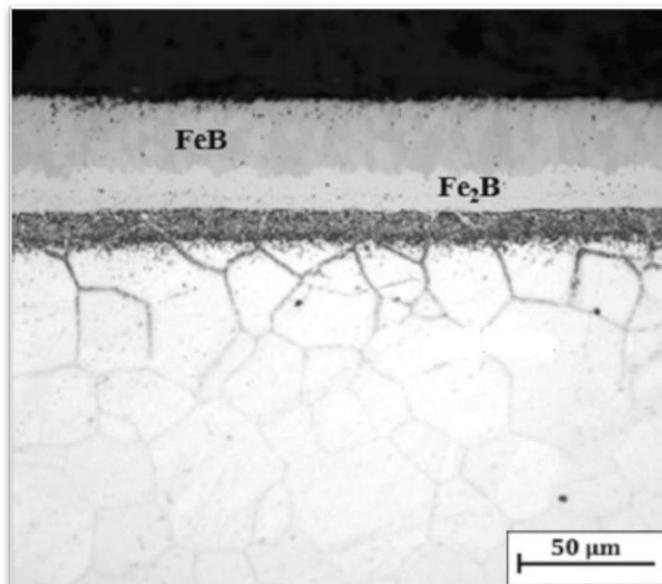
L'agent de boruration et les paramètres qui contrôlent le procédé permettent de déterminer le type et la qualité de la couche borurée. La morphologie de la couche borurée, qu'elle soit monophasée ou biphasée, dépend de la composition chimique du substrat.

La figure 1.1 montre la formation de la couche monophasée constituée de borure de fer  $Fe_2B$  dans le cas de la boruration de l'acier au carbone AISI 1018 à  $1000^{\circ}C$  durant 8 heures [59]. On observe une interface en dents de scie.



**Figure 1.1 Couches des borures  $Fe_2B$  formées sur l'acier au carbone AISI 1018 [59]**

La figure 1.2 met en évidence la présence d'une double couche formée par boruration sur l'acier inoxydable 304 à une température de  $950^{\circ}C$  durant 6 heures [60]. La couche extérieure est constituée par la phase  $FeB$ , tandis que la couche au-dessous représente la phase  $Fe_2B$  ou les interfaces des couches sont planes.



**Figure 1.2 Couches des borures formés  $Fe_2B$  et  $FeB$  sur Acier AISI 316**

**1.10 Les applications industrielles de la boruration**

Les pièces actuellement borurées ont été utilisées dans une grande variété d'applications industrielles en raison des nombreuses propriétés avantageuses des couches de borure. Les outils en pièces borurées sont utilisés pour le formage à chaud de métaux ou de verres. La boruration est également utilisée dans l'industrie du textile. Des applications très variées pour la boruration sont présentes dans les différents domaines industriels (Tableau 1.2). [55]

<b>Branche de l'industrie</b>	<b>Applications</b>
Construction mécanique	Disques de freins, tambours, lamelles d'embrayage, mandrins, buses à vapeur surchauffée, glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui, plaque de criblage.  Bagues de paliers, pistons de pompe;  Poulies conductrices, poinçon d'emboutissage;  Outils d'estampage, canon de perçage;  Moules ou filières à céramique;  Pales de ventilateurs;  Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs.  Herses, socles de charrue.
Industrie automobile	Engrenages, culbuteurs, soupapes
Industrie du bâtiment	Eléments de transport et d'utilisation du béton, guides chaînes-scie de tronçonneuses
Industrie chimique	Moteurs et chemises de pompes, bacs destinés à contenir de l'acide, de la cryolite, du zinc ou aluminium fondus
Industrie textile et plastique	Buses, plaques de buses, guides fils, tubes, molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres

**Tableau 1.2 Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borurées**

### 1.11 Conclusion

La technique de boruration est utilisée pour réaliser des couches dures qui résistent à l'usure et à la corrosion. Elle peut être effectuée soit en phase solide, liquide ou gazeuse.

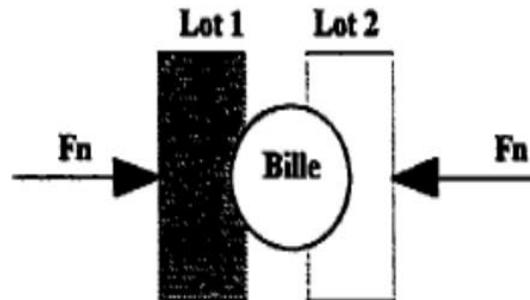
Les borures qui sont produits ont des propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes pour les différentes applications industrielles. On peut réaliser avec cette technique des couches borurées monophasées ou biphasées.

La boruration est avantageuse par rapport aux autres procédés de traitement de surfaces des matériaux. Le mode opératoire est simple et nécessite peu de moyens d'équipement pour la boruration solide utilisant les mélanges de poudres.

*Chapitre 2*  
*Fluage par indentation*

## 2.1 Généralités

L'indentation est une technique de mesure des propriétés mécaniques utilisée depuis plus d'un siècle pour déterminer principalement la dureté et le module d'élasticité des matériaux. Les premiers essais de dureté ont été effectués par rayage au début des années 1800 par Mohs [61] pour étudier les minéraux. Il proposa une classification des minéraux selon leur dureté, qui est connue et encore utilisée aujourd'hui sous l'appellation d'échelle de Mohs. C'est au 19<sup>ème</sup> siècle que le premier essai de dureté sur les métaux a été mis en œuvre par l'ingénieur suédois Brinell [62]. Il a imaginé de placer une bille entre deux échantillons prélevés sur deux lots et il a ensuite placé le tout dans un étau (figure 2.1). La charge étant identique de chaque côté, la surface de l'empreinte lui a permis d'identifier aisément le plus dur des deux échantillons [63]. Plus tard d'autres chercheurs ont développé d'autres types d'essais de dureté qui portent leur nom : Berkovich, Vickers, Knoop... En 1951, les études de Tabor sur l'évolution de la pression de contact dans le domaine plastique établissent les fondements de la discipline [64].



**Figure 2.1 Principe du premier test de dureté mis en œuvre par Brinell [63].**

A partir des années 80, l'indentation instrumentée apparaît et conduit à l'essor de cette technique de caractérisation mécanique des surfaces. Son principe consiste à enfoncer sous l'action d'une charge donnée un indenteur plus dur que le matériau à tester, tout en enregistrant le déplacement et la force appliquée en fonction du temps. La dureté  $H$  du matériau est déterminée en faisant le rapport de la charge maximale  $P$  appliquée sur la surface  $A_c$  de l'empreinte résiduelle laissée par la pointe après son retrait :

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (2.1)$$

Pendant l'essai d'indentation instrumentée on enregistre la courbe charge déplacement (figure 2.2) qui est la courbe d'indentation. Elle comporte une partie chargement où la charge augmente en fonction du déplacement de l'indenteur suivi par une phase de déchargement qui correspond au retrait de l'indenteur. C'est dans les années 80 que les premiers travaux en indentation, menés par Bulychev et al.[65], [66] portent sur la détermination du module d'élasticité. En se basant sur le modèle de contact élastique proposé par Sneddon [67], Oliver et Pharr [68] proposent l'expression de la pente  $S$  de la partie supérieure de la courbe de décharge qui permet de déterminer le module d'élasticité du matériau à partir de la relation suivante :

$$S = \frac{dp}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (2.2)$$

Où est la mesure expérimentale de la raideur,  $E_r$  est le module réduit et  $A_c$  l'aire projetée du contact élastique.

Le module d'élasticité peut être retrouvé à partir de l'expression suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.3)$$

Où  $E$  et  $\nu$  sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du matériau et  $E_i$  et  $\nu_i$  sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson de l'indenteur.

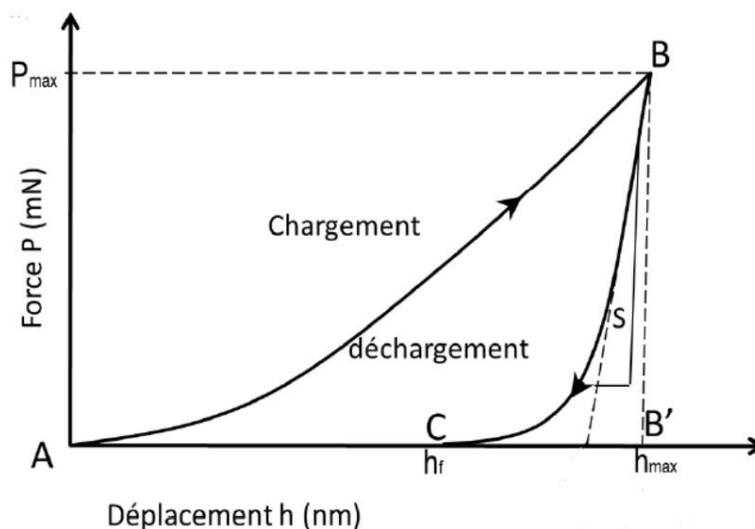
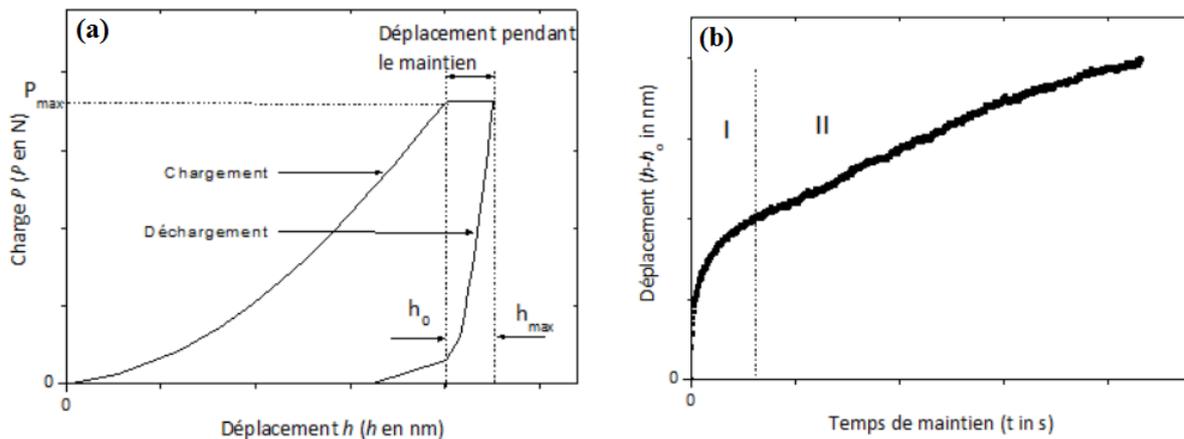


Figure 2.2 Courbe charge déplacement en indentation instrumentée

## 2.2 Fluage par indentation

Depuis quelques décennies, le comportement au fluage des matériaux est étudié par la technique d'indentation pour réduire la durée des essais comparé aux essais classiques de fluage qui sont très consommateurs de temps. Le développement de l'instrumentation en indentation et l'évolution des conditions d'application de la charge et du déplacement de l'indenteur ont contribué à l'essor de cette technique de caractérisation. Pendant l'essai de fluage par indentation, l'indenteur pénètre la surface de l'échantillon avec une vitesse de chargement constante. Lorsque la charge maximale  $P_{max}$  est atteinte, on maintient l'indenteur à cette charge maximale pendant un temps  $t$  donné, appelé temps de fluage ou temps de maintien. La période de maintien est suivie d'un déchargement et du retrait de l'indenteur de la surface de l'échantillon. La courbe charge déplacement ( $p-h$ ) obtenue dans ces conditions est présentée sur la figure 2.3(a). On constate que pendant le maintien à la charge maximale, l'indenteur continue de s'enfoncer dans le matériau ce qui se traduit par un palier à la charge maximale. La longueur totale du palier ( $h=h_{max}-h_0$ ) représente la réponse au fluage du matériau pendant l'essai de fluage par indentation. A partir des données issues pendant ce maintien, on peut tracer la courbe donnant l'évolution du déplacement de l'indenteur en fonction du temps ( $h-t$ ). C'est la courbe type de fluage par indentation. Elle est donnée par la figure 2.3 (b) où on peut observer clairement deux étapes du fluage.



**Figure 2.3 (a) Courbes typiques représentant la variation de la charge avec le déplacement de l'indenteur au cours de l'essai de fluage,(b) Courbe de fluage par indentation : déplacement de l'indenteur en fonction du temps de maintien**

La première étape correspond au fluage primaire ou transitoire où le déplacement de l'indenteur croît rapidement en fonction du temps, avec une décroissance de la vitesse de pénétration qui tend vers une valeur minimale constante. La deuxième partie qui correspond

au fluage secondaire ou stationnaire se caractérise par une croissance linéaire du déplacement en fonction du temps. Il est important de souligner que contrairement à la courbe de fluage classique (figure 2.3), on n'observe pas de fluage tertiaire en indentation car ce stade correspond à une augmentation rapide de la vitesse de fluage qui conduit à la rupture du matériau ; or en indentation il n'y a pas rupture du matériau.

La technique est particulièrement avantageuse dans la mesure où elle nécessite des échantillons de petites tailles, une préparation des échantillons moins contraignante, des durées d'essai plus courtes, elle est non destructive, la mise en œuvre est plus simple, et la mesure se fait à un niveau très localisé.

### 2.3 Analyse de la courbe de fluage par indentation

Dans la littérature, deux approches sont proposées pour décrire la variation du déplacement de l'indenteur en fonction du temps (figure 2.3(b)). La première approche est basée sur les lois descriptives ou phénoménologiques du fluage [69], [70], [71] et la seconde utilise des lois rhéologiques pour décrire le fluage par indentation [72], [73].

#### 2.3.1 Lois descriptives ou phénoménologiques

Cette approche est généralement représentée par une loi puissance ou polynomiale entre la vitesse de déformation plastique et la contrainte appliquée. En considérant l'essai classique de fluage, le comportement au fluage des matériaux à l'état stationnaire est décrit par la loi en puissance de Norton (équation (2.4)) qui donne la vitesse de déformation,  $\dot{\epsilon}$ , en fonction de la contrainte,  $\sigma$ , à température constante :

$$\dot{\epsilon} = A' \sigma^n \quad (2.4)$$

Où  $A'$  est un paramètre dépendant du matériau,  $\sigma$  la contrainte de fluage et  $n$  le coefficient de sensibilité à la contrainte.

Le coefficient  $n$  est souvent utilisé comme indicateur du mécanisme de fluage prédominant pendant l'essai. Par exemple,  $n = 1$  lorsque le fluage est gouverné par la diffusion des atomes (fluage Nabarro-Herring et fluage Coble). Lorsque  $n = 2$ , le fluage est principalement contrôlé par le glissement aux joints de grains. Pour  $n$  compris entre 3 et 8, le fluage est gouverné par le mouvement des dislocations [74].

Pour établir l'analogie entre le fluage classique et le fluage par indentation, il faut relier la contrainte de fluage à la dureté mesurée par indentation. Pour cela, Tabor [64]

propose l'expression de la contrainte en fonction de la charge d'indentation et de l'aire de contact avec l'équation (2.5) :

$$\sigma = \frac{H}{c} = \frac{P}{ch^2} \quad (2.5)$$

Où  $H$  est la dureté,  $P$  la charge d'indentation et  $C$  la constante de Tabor.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (2.6)$$

Où  $\frac{dh}{dt}$  est la vitesse de déplacement de l'indenteur et  $h$  le déplacement de l'indenteur.

Mahmudi et al. Ont proposé une relation simplifiée du déplacement de l'indenteur pendant le fluage en fonction du temps:

$$h(t) = h_0 + k \cdot t^{\frac{1}{(2m+1)}} \quad (2.7)$$

Où  $h_0$  est la profondeur de déplacement de l'indenteur au début du palier à la charge maximale (figure 2.3(a)),  $k$  est une constante dépendant du matériau et  $m$  est un exposant représentatif de l'état stationnaire.

Dans le même ordre d'idée, en analysant le comportement au fluage sous chargement constant pendant l'essai de nano indentation, Chinh et Szommer [70] ont proposé la relation mathématique suivante entre le déplacement de l'indenteur et le temps de maintien :

$$h(t) = Q(t - t_c)^{\frac{m}{2}} \quad (2.8)$$

Où  $Q$ ,  $t_c$  et  $m$  sont les constantes d'ajustement.

Dans cette équation, prend en compte les paramètres  $h_0$  et  $t_0$  qui caractérisent le début du fluage. Dans ces conditions, il n'est pas important de connaître ces derniers lorsqu'on utilise ce modèle pour déterminer le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation  $m$ . Chinh et Szommer ont montré que le paramètre  $t_c$  peut prendre une valeur négative pour les matériaux possédant un faible coefficient de sensibilité à la déformation et une faible ductilité. En effet, un faible coefficient de sensibilité à la déformation et une faible ductilité conduisent à une faible vitesse de pénétration de l'indenteur. Ils obtiennent le résultat à partir de l'expression de  $t_c$  [70].

Cependant, l'équation (2.8) a été validée sur plusieurs matériaux (voir tableau 2.1) pour lesquels les valeurs du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation déterminées par fluage par indentation sont similaires et comparables à celles obtenues par fluage classique (traction).

Matériau (taille des grains)	Coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation déterminé par indentation en utilisant l'équation (2.8)	Coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation déterminé par fluage classique
UFG Al-30wt%Zn (~400 nm)	0,20-0,21	0,19 - 0,24[75]
Annealed Zn-22wt%Al (~ 2 μm)	0,18	0,12 - 0,15 [76]
UFG Zn-22wt%Al (~ 0,8μm)	0,27	0,25 - 0,30 [76]
UFG Al (~ 1,2 μm)	0,036	0,03 [77]
UFG Cu (~ 250 nm)	0,042	0,02 - 0,03 [78]
UFG Ni (~200 nm)	0,026	0,015 - 0,035[78]

**Tableau 2.1 Valeurs du Coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation déterminé par fluage par indentation en utilisant l'équation (2.8) et celles obtenues par fluage classique**

Choi et al. [69] ont déterminé le coefficient de sensibilité à la contrainte par fluage par indentation en ajustant la courbe ( $h-t$ ) avec le modèle empirique suivant :

$$h(t) = h_0 + At^p + Bt \tag{2.9}$$

Où  $h_0$  est la profondeur de pénétration de l'indenteur au début du palier à la charge maximale (figure 2.3(a)) ;  $A$ ,  $B$  et  $n$  sont les paramètres d'ajustement dépendant du matériau.

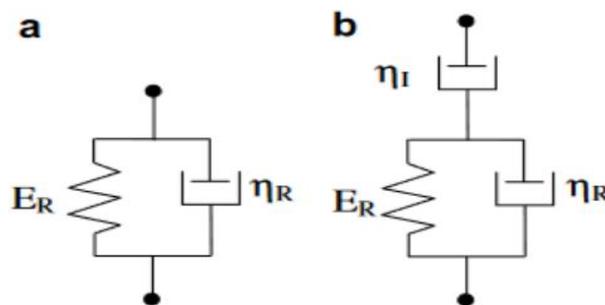
De la même manière, Beake [79] a montré que la courbe de fluage par indentation peut être analysée par la fonction logarithmique suivante :

$$\frac{h(t)}{h_0} = \frac{D}{h_0} \ln\left(\frac{t}{\mu} + 1\right) \tag{2.10}$$

Où  $\frac{D}{h_0}$  représente le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation et  $\mu$  est le temps de coupure.

2.3.2 Modèles rhéologiques

Cette approche basée sur les lois rhéologiques consiste à décrire le comportement au fluage au moyen de modèles rhéologiques en associant ressorts et amortisseurs en série et/ou en parallèle [80] – [81]. Les modèles généralement utilisés sont ceux de Maxwell à deux éléments, de Kelvin–Voigt à deux ou trois éléments et la combinaison de Kelvin, Voigt et Maxwell avec quatre éléments. Fischer-Cripps [73] a donné les solutions des modèles de Kelvin-Voigt et de Kelvin-Voigt-Maxwell pour un indenteur de forme conique. En utilisant plusieurs modèles, allant du simple modèle linéaire de Maxwell [82] au modèle de la loi en puissance [83] plusieurs auteurs ont proposé une formule importante dans le calcul de la raideur élastique et du déplacement élasto-plastique. D'autres assemblages de modèles rhéologiques élémentaires ont été suggérés par Kermouche et al. [84] ; ils ont associé plusieurs modèles de Maxwell en série ou en parallèle. Le modèle de Maxwell, pour les solides viscoélastiques linéaires et pour les solides vérifiant la loi en puissance, a été étendu pour les solides élastiques-viscoplastiques suivant la loi de Bingham-Norton [85]. Les données expérimentales sont généralement très bien représentées par ces modèles, mais le principal problème reste la signification physique attribuée aux paramètres représentatifs des ressorts et des amortisseurs, spécialement la relation entre le module d'élasticité du ressort et le module réduit. Chicot et Mercier [72] ont proposé alors une approche basée sur le modèle de Maxwell-Voigt où le ressort en série a été supprimé (figure 2.4).



**Figure 2.4** Modèle de fluage viscoélastique linéaire : (a) Représentation du matériau;(b) Représentation du couple matériau/instrument[72]

Ils ont obtenu, pour un indenteur conique, deux équations dépendant chacune du type d'assemblage, soit l'assemblage de deux éléments équation (2.11) qui, représente uniquement le matériau ou soit un assemblage de trois éléments équation (2.12) qui représente le couple matériau/instrument :

$$\frac{h(t)-h_0}{h_0} = \frac{P}{26.43 C h_0^2} \left\{ \frac{1}{E_R} [1 - \exp(-t \frac{E_R}{\eta_R})] \right\} \quad (2.11)$$

$$\frac{h(t)-h_0}{h_0} = \frac{P}{26.43 C h_0^2} \left\{ \frac{1}{E_R} [1 - \exp(-t \frac{E_R}{\eta_R})] + \frac{t}{\eta_1} \right\} \quad (2.12)$$

Où  $C$  est la constante de Tabor,  $E_R$ ,  $\eta_R$  et  $\eta_1$  le module réduit du matériau, les coefficients de viscosité du matériau et de l'indenteur, respectivement. Dans ces équations, la constante  $C$  et les coefficients de viscosité sont les paramètres d'ajustement obtenus par lissage des points expérimentaux.

## 2.4 Mécanismes de fluage par indentation

Au cours de l'essai de dureté, lorsque l'indenteur est en appui à la surface de l'échantillon, ce dernier se déforme élastiquement. Par la suite, une zone de déformation plastique apparaît sous la surface à une certaine profondeur au cours du chargement : c'est la zone élastoplastique [64]. Lorsque la charge est plus élevée et, par conséquent, lorsque la profondeur de pénétration augmente, on plastifie le matériau. Johnson [86] a montré que la pression dans les domaines élastoplastique et plastique tend à devenir uniforme autour de l'indenteur. Le processus d'indentation est donc lié à la déformation plastique de la zone concentrique autour de l'indenteur sous l'effet de cette pression. La pression peut exercer, dans la zone concentrique, une contrainte sur les défauts présents causant ainsi le fluage. Il existe plusieurs mécanismes possibles permettant le phénomène de fluage par indentation. Li et al. [87] ont développé un modèle théorique à base physique pour décrire le phénomène de fluage par indentation. Ils sont partis des mécanismes à l'origine du fluage classique proposés par Frost et Ashby[88] et ont proposé les mécanismes de fluage par indentation suivants (figure 2.5) :

- La dislocation (dislocation par glissement ou par montée) ;
- Fluage loi en puissance (montée et glissement) ;
- Fluage diffusion (diffusion intra et inter granulaire).

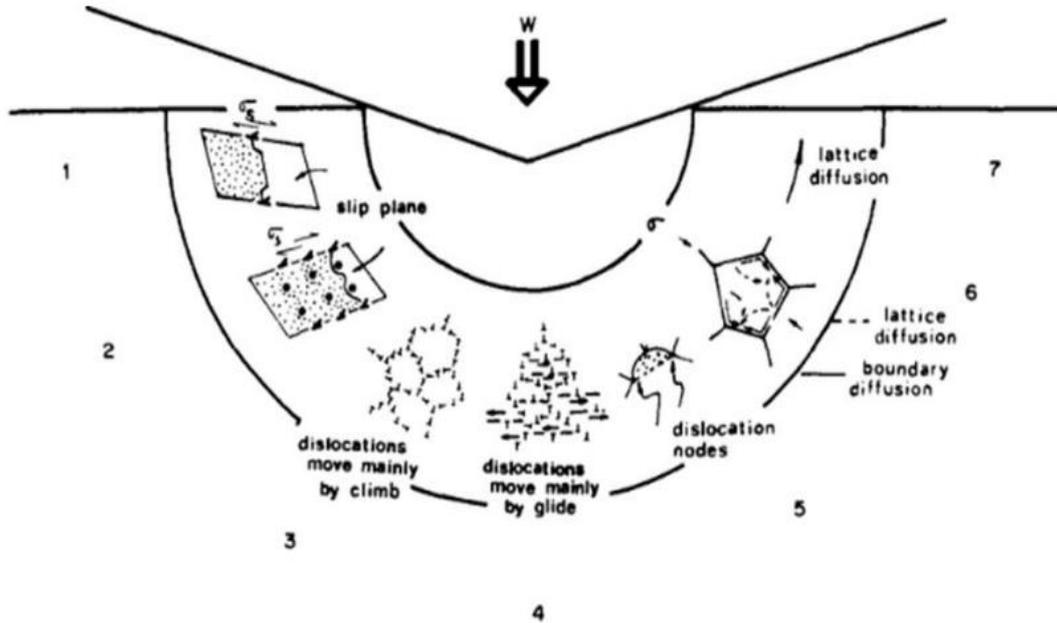


Figure 2.5 Mécanismes contribuant au fluage par indentation[87]

Les travaux de Li et al. [87] ont été effectués sur plusieurs types de matériaux y compris des céramiques et sur une gamme de températures (allant de 300 K à la fusion). Les résultats de cette étude ont permis d'établir que le mécanisme principal responsable du fluage par indentation est la plasticité par glissement des dislocations. La prédominance de ce mécanisme sur toute la gamme de températures est due aux très fortes contraintes impliquées dans le fluage par indentation. Par ailleurs ce résultat dépend de la taille des grains qui constituent le matériau car pour des tailles de grains inférieures à 0,3-0,4  $\mu\text{m}$ , le fluage par indentation est gouverné par le fluage par diffusion intergranulaire.

## 2.5 Conclusion

Le développement de l'instrumentation en indentation et l'évolution des conditions d'application de la charge et du déplacement de l'indenteur ont contribué à l'essor de cette technique de caractérisation en ce qui concerne l'étude du comportement au fluage. Ces études utilisent dans la majorité des cas deux approches basées sur les lois phénoménologiques du fluage et sur des lois rhéologiques pour décrire la courbe de fluage par indentation.

## *Chapitre 03*

### *Notions générales sur la corrosion*

### **3.1 Introduction**

Les aciers sont largement utilisés dans des domaines variés. Ils présentent des propriétés mécaniques remarquables (résistance à la traction, résistance au cisaillement, résistance à la fatigue, résistance au choc, dureté, ... etc.) avec un moindre coût, mais leurs propriétés à la corrosion ne sont pas toujours satisfaisantes.

L'importance de l'acier dans notre économie justifie la concurrence actuelle et les recherches dans le secteur de la préparation de sa surface afin d'améliorer sa tenue aux sollicitations extérieures.

Les défis techniques significatifs et les coûts élevés directement liés à la corrosion incitent fortement les ingénieurs à maîtriser les bases fondamentales de la corrosion. Comprendre les processus de la corrosion est nécessaire non seulement pour identifier les mécanismes de corrosion, mais aussi pour prévenir la corrosion par des moyens appropriés de protection contre la corrosion et prédire le comportement de corrosion des matériaux métalliques dans les conditions de service. Comprendre les mécanismes de la corrosion est la clé du développement d'une conception basée sur la connaissance des alliages résistants à la corrosion et de la prédiction du comportement à long terme des matériaux métalliques dans les environnements corrosifs. La corrosion sous toutes ses formes constitue un enjeu majeur pour nos civilisations industrielles. En outre, la maîtrise des processus de dégradation des aciers permet de réduire significativement les coûts d'entretien des installations.

Par ailleurs, les conséquences directes ou indirectes de la corrosion peuvent impacter durablement notre environnement et notre santé. Par exemple, les conséquences de la rupture de composants dans les industries pétrolière et gazière, ou dans les installations chimiques, ont malheureusement alimenté à maintes reprises les dommages majeurs de notre écosystème planétaire.

### **3.2 Généralités sur la corrosion**

#### **3.2.1 Définition de la corrosion**

La corrosion est définie selon la norme ISO 8044 comme une interaction physicochimique entre un métal et son environnement. Cette interaction modifie les propriétés du métal et souvent, entraîne une dégradation fonctionnelle de ce dernier et de son environnement ou de son système technique [89].

Autrement dit la corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original

### Chapitre 3: Notions générales sur la corrosion

d'oxydes, de sulfures, de carbonates, et ainsi, à subir une détérioration de leurs propriétés. C'est donc un processus de dégradation des métaux qui, à l'exception des métaux tels que l'or et le platine, ont toujours tendance à s'altérer au contact de l'atmosphère, des eaux et des divers milieux corrosifs [90]. Les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers, qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion, qu'ils soient au contact d'atmosphère humide immergés dans l'eau douce ou saline, ou encore implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

#### 3.2.2 Facteurs de corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui induisant la corrosion d'un matériau sont donnés dans le tableau 3.1 [91] :

Facteurs	Définitions
Composition chimique et microstructure du métal	Composition de l'alliage, procédés d'élaboration, traitements thermiques et mécaniques, impuretés dans l'alliage
Composition chimique de l'environnement	Concentration du réactif, teneur en oxygène, acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression, présence de bactéries
les conditions d'emploi	États de surfaces, défauts de fabrication formes des pièces, emploi d'inhibiteurs procédés d'assemblage (couple galvanique, soudures...etc.)
Facteurs de temps	Vieillessement, modification des revêtements, protecteurs. tensions mécaniques internes ou externes

Tableau 3.1 Facteurs influençant la corrosion

#### 3.2.3 Processus de corrosion

Il convient de préciser que la corrosion d'un métal a comme moteur différents processus de corrosion tels que :

- La corrosion électrochimique ;

- La corrosion aqueuse ;
- La corrosion chimique ;
- La corrosion biochimique ;
- La corrosion par érosion.

Nous nous intéresserons essentiellement dans ce chapitre à la corrosion aqueuse (corrosion électrochimique) car c'est l'un des phénomènes les plus importants qui correspond en outre au processus de corrosion de l'acier. Son existence est conditionnée par la présence simultanée en surface du métal de zones cathodiques et anodiques. Ces zones peuvent subir des réactions d'oxydation et de réduction lorsqu'elles sont en contact avec une solution électrolytique conductrice d'ions [92].

### **3.2.3.1 Corrosion chimique**

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolytique ou sur action des gazeux (gaz d'O<sub>2</sub>, gaz H<sub>2</sub>S et gaz CO<sub>2</sub>).

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl<sub>4</sub>) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium...etc[93].

### **3.2.3.2 Corrosion électrochimique (humide)**

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduit les agents corrosifs qui existent dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). [94]

**3.2.3.3 Corrosion bactérienne (corrosion biochimique)**

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés. Ces bactéries anaérobiques utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour le transformer en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal.

Exemple : bactéries oxydant le soufre, ces bactéries aérobies sont capables d'oxyder le soufre des composés soufrés suivant la réaction :



Donc la production de substance corrosive  $H_2SO_4$  attaque le métal. On les retrouve dans les gisements de pétrole et dans les égouts où elles attaquent rapidement le ciment.

**3.3 Corrosion électrochimique des aciers****3.3.1 Corrosion électrochimique du fer**

L'état métallique n'est pas thermodynamiquement stable, dans des conditions naturelles d'utilisation, contrairement aux oxydes de fer  $Fe_2O_3$  qui sont thermodynamiquement plus stables que le métal Fe. Le risque de corrosion est donc « naturel ». Le processus de corrosion aqueuse est un processus électrochimique car il se traduit par une réaction à laquelle des espèces chimiques et des charges électriques prennent part. Il est à la fois une réaction chimique et un transfert d'électrons. La corrosion électrochimique résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes. Il se crée ainsi une différence de potentiel entre ces deux zones.

La corrosion correspond à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution à une oxydation. Le plus souvent, un ion en solution est identique à celui existant dans la phase métallique :

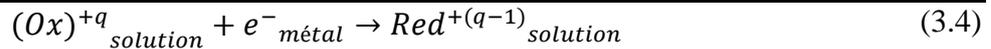


A température ambiante, la corrosion des matériaux métalliques est exclusivement due à l'eau, même si d'autres facteurs peuvent intervenir.

La réaction anodique correspond à la dissolution du fer.



La réaction (3.3) est nécessairement couplée avec une réaction de réduction dite réaction cathodique, éliminant les électrons produits :



Les oxydants les plus communs sont :

- La molécule d'eau selon la réaction



- Les ions  $H^{+}$  par :



- L'oxygène dissous par



- Ou par :



Le processus électrochimique peut s'écrire sous la forme suivante :



Les produits de réactions anodiques et cathodiques peuvent parfois réagir :



On obtient ainsi un hydroxyde qui recouvre la surface métallique et la protège (réaction de passivation).

Ce composé peut ensuite s'oxyder pour former de l'oxyde ferrique  $Fe_2O_3$  hydraté ou de la magnétite  $Fe_3O_4$  ou encore il évolue en goethite.



Donnant un composé rouille rouge-brun, l'hématite.



Donnant un composé noir, la magnétite. Si le taux d'oxygène est élevé et le  $pH > 6$ , alors  $Fe(OH)_2$  précipite et est rapidement oxydé et hydrolysé en  $Fe(OH)_3$ . A long terme,  $Fe(OH)_3$  peut se transformer en goethite par perte d'eau.



Ces composés recouvrent l'acier et forment une couche dite de passivation qui peut s'avérer protectrice selon son étanchéité. En effet, la porosité de cette couche va contrôler les vitesses de corrosion [92,96].

**3.3.2 La double couche électrique**

On s'intéresse aux processus réactionnels qui mettent en jeu un transport et un échange d'électrons entre deux phases chargées électriquement. L'une des phases est métallique dont le transport des charges électriques est assuré par des électrons (elle est dite électrode). L'autre phase est constituée par une solution électrolytique c'est à dire une solution dans laquelle le transport des charges est assuré par des ions. Les deux phases sont séparées par une interface ; il s'ensuit une différence de potentiel mesurable qui s'appelle tension interfaciale ou potentiel d'électrode. La double couche est appelée zone inter-faciale contenant une séparation de charges, selon le potentiel appliqué.

L'immersion du métal dans une solution aqueuse perturbe localement les arrangements des molécules et des ions modifiant la répartition des charges électriques dans l'espace de la double couche. Pour respecter la neutralité électrique, les charges qui apparaissent dans la phase liquide doivent être neutralisées par des charges électriques superficielles égales et opposées sur la surface du métal. Comme le montre la figure 3.1, la double couche est constituée de trois zones :

- La zone compacte de Stern, d'épaisseur de quelques dixièmes de nanomètres, dans laquelle on trouve des molécules d'eau et des espèces, principalement des anions, plutôt de petits diamètres comme les chlorures ;
- La zone de Helmholtz, dans laquelle on trouve des ions solvates ;
- La zone diffuse de Gouy-Chapman, dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution.

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu, il faut que les ions à réduire puissent accéder à la surface du métal et les cations puissent diffuser dans la solution (figure 3.1) [89].

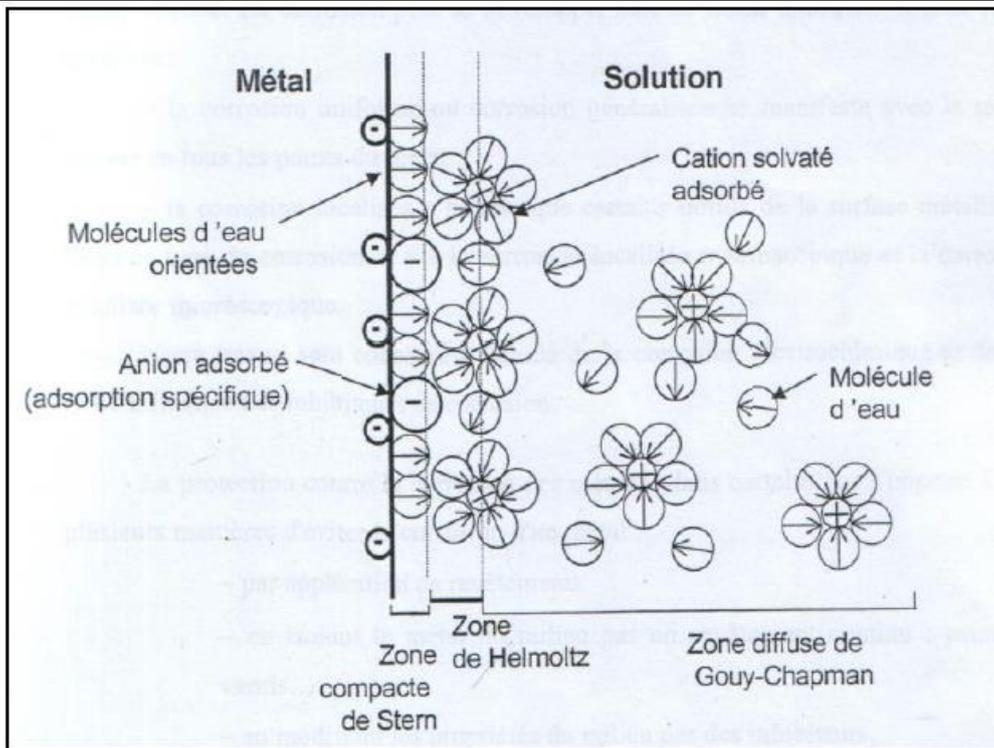


Figure 3.1 Schéma descriptif de la double couche à l'interface métal-solution [97]

### 3.3.3 Cinétique d'un processus électrochimique simple

La vitesse des réactions électrochimiques est directement reliée à l'intensité du courant  $I$ . Nous savons aussi qu'une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel donné. Il doit donc exister une relation entre la vitesse et le potentiel, ou entre le courant et le potentiel. C'est sur l'étude des courbes intensité/potentiel qu'une très grande partie de l'électrochimie repose. Ces courbes donnent des informations sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques du processus électrochimique. C'est un moyen très puissant pour appréhender les mécanismes réactionnels [89].

#### 3.3.3.1 Loi de Nernst

Les métaux se trouvent en principe à l'état d'oxydes, de sulfates et de carbonates. Une fois réduits à leur état métallique tel le fer, ils ont tendance à revenir à leur état initial, c'est-à-dire à la forme oxydée qui est thermodynamiquement stable. C'est ce phénomène chimique qui est appelé corrosion.

Il se crée vite un équilibre dynamique qui correspond à la dissolution du métal (oxydation). Cet équilibre correspond à un potentiel  $E$  représentant la différence de potentiel entre le métal oxydant (Ox) et l'électrolyte contenant les ions.

Ce potentiel est régi par la loi de Nernst [90]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{OX}}}{a_{\text{red}}}\right) \quad (3.14)$$

Dans laquelle :

- $E_0$  : potentiel standard de l'électrode de travail, le métal.
- $n$  : nombre d'électrons échangés.
- $R$  : constante des gaz parfaits.
- $F$  : nombre de Faraday (= 96500 C/mol).
- $T$  : température absolue.
- $a_{\text{OX}}$  et  $a_{\text{red}}$ : activité des espèces oxydante et réduite en solution.

Le potentiel standard de l'électrode  $E_0$  est mesuré par rapport à une électrode de référence dite électrode standard à l'hydrogène ou au calomel.

Cette équation est généralement connue comme l'équation de Nernst. Pour un métal qui s'oxyde selon la réaction  $M \rightarrow M^{+n} + ne^-$ , cette loi peut s'écrire conformément à l'équation (3.15) :

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln(M^{n+}) \quad (3.15)$$

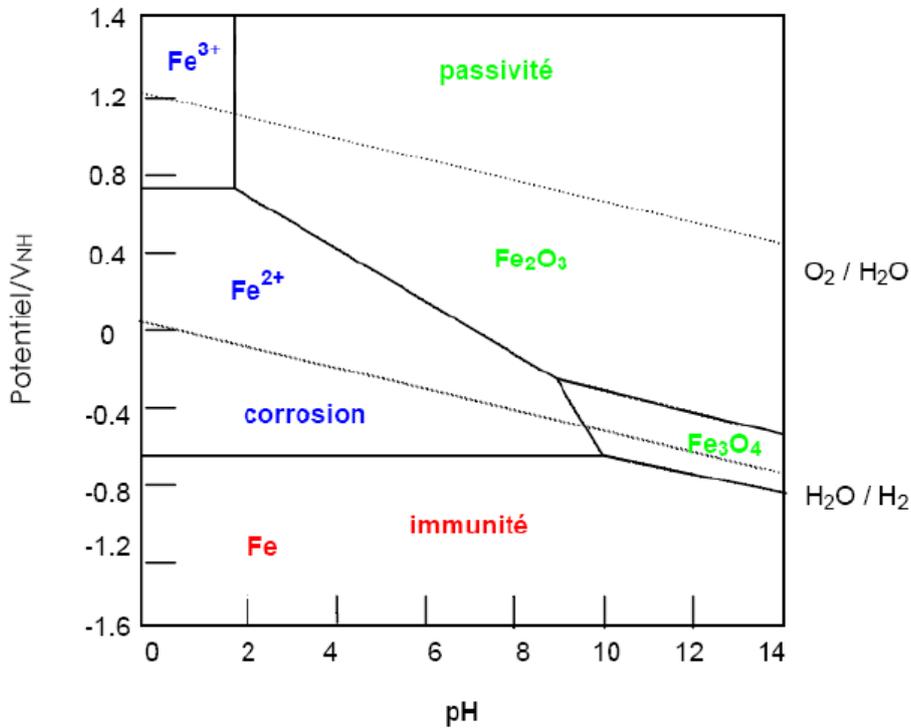
Dans laquelle  $E_M$  représente le potentiel d'équilibre du métal par rapport à la solution dans laquelle il est immergé. Notons qu'en général, pour des solutions suffisamment diluées, on confond l'activité des espèces avec la concentration classique [91,92].

### 3.3.3.2 Diagramme de Pourbaix

Lorsqu'on plonge un métal, ici, une barre de fer, dans une solution contenant les ions métalliques, il existe une différence de potentiel entre le métal et la solution qui est appelé potentiel d'électrode. Chaque couple oxydons-réducteur ( $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ) a un potentiel d'électrode par rapport à une électrode de référence. Lorsque ces deux couples sont mis en jeu, au bout d'un temps suffisamment important pour qu'un régime stationnaire soit établi, il se crée une différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution appelé potentiel de corrosion.

Le métal a un potentiel qui dépend fortement de son environnement. Certains potentiels d'électrode sont influencés par le pH du milieu environnant. On trace ainsi le diagramme de Pourbaix  $E = f(\text{pH})$  à partir des équations d'équilibre donnant le potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction, issues de l'équation de Nernst. De nombreuses réactions

d'électrode dont celles conduisant à la formation d'oxydes en milieu aqueux font intervenir les ions  $H^+$ . Le potentiel  $E$  dépend donc de  $pH$  de la solution. Les diagrammes de Pourbaix (potentiel- $pH$ ) permettent de prévoir les réactions de corrosion métallique (figure 3.2) [93,94].



**Figure 3.2 Diagramme de Pourbaix relatif au fer en milieu aqueux (Fe-H<sub>2</sub>O) [93]**

Dans ce diagramme, les zones délimitées par des traits indiquent les couples de valeurs ( $E$ ,  $pH$ ) pour lesquelles une espèce est stable.

Il met en évidence plusieurs domaines :

- Des zones de corrosion : on est dans une zone de stabilité d'espèces solubles du fer ( $Fe^{2+}$ ).
- Des zones de passivité, on est dans une zone de stabilité d'un de ses oxydes ( $Fe_2O_3$ ).
- Des zones d'immunité, le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer ( $Fe$ ).

L'oxyde ferrique hydrate  $Fe_2O_3$  et la magnétite  $Fe_3O_4$  sont les seuls oxydes pris en compte.

#### 3.3.3.3 Relation courant-tension

La loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode. Lorsqu'un

courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre. La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant  $i$  et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel différent. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/ solution. On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus.

La cinétique de transfert de charge est décrite par la loi de Butler-Volmer (BV), conformément à l'équation [89] :

$$i = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (3.16)$$

$i_0$  : le courant d'échange global.

$\alpha$  : est le coefficient de transfert de charge anodique.

$1-\alpha$  : est le coefficient de transfert de charge cathodique.

$\eta$  : Le terme de polarisation tel que  $\eta = (E - E_{Corr})$ .

R : la constante des gaz parfaits.

T : la température absolue.

F : Faraday, charge d'une mole d'électron (=96480 C/mol).

n : nombre des électrons échangés.

### 3.3.3.4 Droites de Tafel : notion de cinétique électrochimique

Pour une surtension anodique  $\eta_a$ , on a :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) \quad (3.17)$$

La formule de Tafel pour la courbe de polarisation anodique est :

$$\eta_a = b_a \ln\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad b_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (3.18)$$

Pour une surtension cathodique  $\eta_c$ , on a :

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{RT}\right) \quad (3.19)$$

La formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique est:

$$\eta_c = b_c \ln \left( \frac{i_c}{i_0} \right) b_c = \frac{-RT}{(1-\alpha)nF} \quad (3.20)$$

Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern Geary, obtenue aisément à partir des relations précédentes

$$i_0 = i_{corr} = \frac{1}{2.303R_p} \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \quad (3.21)$$

Les coefficients  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont appelés les pentes de Tafel dans un diagramme  $i(E)$  semi-logarithmique, respectivement positive et négative. Ils sont exprimés en V/décade.  $R_p$  est la résistance de polarisation. Il nous est donc théoriquement possible, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation, de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné (figure 3.3) [98].

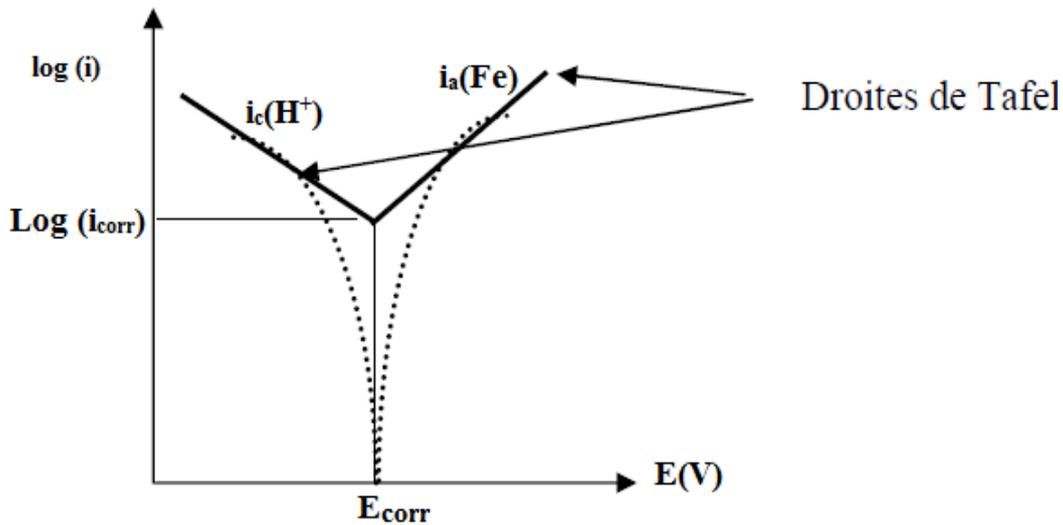


Figure 3.3 Droites de Tafel [93]

### 3.3.3.5 Loi de Faraday

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la durée de vie d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer en fonction du temps la quantité de métal passé en solution [95]. La loi de Faraday permet la détermination de cette perte de masse  $m$  (g):

$$m = \frac{A \cdot i_{corr} \cdot t}{nF} \quad (3.22)$$

$A$  : masse atomique du métal (g),

$i_{corr}$  : intensité du courant de corrosion (Ampère),

$t$  : temps (s),

$n$  : le nombre d'électrons de valence,

$F$  : la constante de Faraday égale à 96500C/mole.

Cette relation montre que pour un métal donné, la perte de masse est proportionnelle au courant de corrosion.

**3.3.3.6 Vitesse de corrosion**

La vitesse de corrosion est déterminée à partir des droites de Tafel et de la loi de Faraday. Sa formule est la suivante [98] :

$$V = \frac{M \cdot I_{corr} \cdot 24.365}{n \cdot F \cdot \rho \cdot S \cdot 100} \tag{3.23}$$

Elle s'exprime en fonction des paramètres de l'acier.

$V$  : Vitesse de corrosion en mm/an.

$M$  : Masse molaire de l'acier en g/mol.

$I_{corr}$  : Intensité de courant de corrosion mesurée expérimentalement en mA/cm<sup>2</sup>.

$n$  : Nombre d'électrons échangés pour former l'ion le plus stable.

$F$  : Constante de Faraday = 26,8 A. h/mol.

$\rho$  : Masse volumique pour l'acier en présence en g/cm<sup>3</sup>.

$S$  : Surface de l'acier en contact avec l'électrolyte ;

Par rapport à la vitesse de corrosion ; On classe les métaux en quatre catégories

Ces catégories sont montrés dans le tableau3.3 [92] :

Vitesse de corrosion (µm/an)	Résistance à la corrosion
< 0,05	Très résistant
< 0,5	Résistant
0,5 à 1,0	Peu résistant
> 1	Non résistant

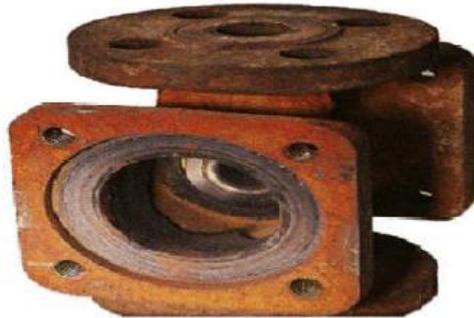
**Tableau 3.2 Cinétique de corrosion.**

**3.4 Types de corrosion**

Il existe différents types de corrosion :

**3.4.1 Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (figure 3.4). Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal [96].



**Figure 3.4 Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [89]**

**3.4.2 Corrosion par piqûre**

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl<sup>-</sup>. La quantité de métal corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau (figure 3. 5 et 3.6) à partir d'une ouverture de faible surface [99].

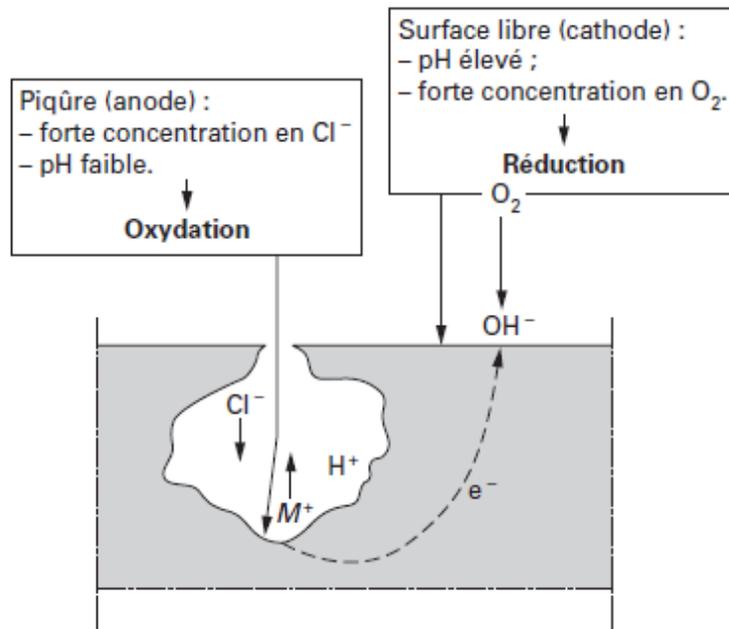


Figure 3.5 Propagation d'une piqûre en milieu chloruré [100].



Figure 3.6 Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable [89]

### 3.4.3 Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

La présence de deux matériaux métalliques au contact d'un même électrolyte a pour effet de déséquilibrer les potentiels propres de chaque élément dans cet électrolyte (figure 3.7), c'est le principe même du couplage galvanique que l'on retrouve dans les nombreuses applications industrielles (accouplements acier- laiton, assemblage soudés de différentes natures...).

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Et elle due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [101].

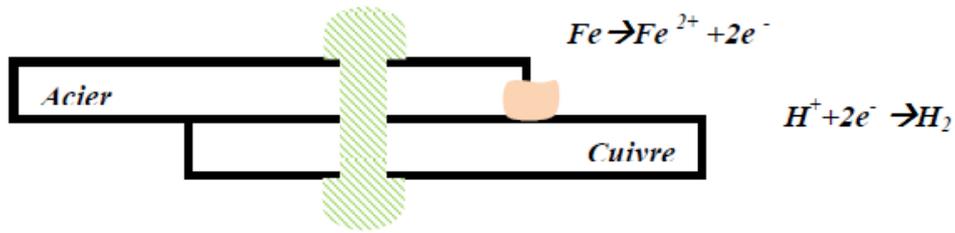


Figure 3.7 Exemple de corrosion galvanique [102]

3.4.4 La corrosion caverneuse

Elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium) Ce type d'attaque se localise aux sites hétérogènes du métal, comme par exemple à l'interstice entre deux matériaux différents, ou simplement dans un coin. Ce type de corrosion est causé par un séjour de la solution aux sites hétérogènes précédant la rupture de la couche isolante (film d'oxyde). Lorsque la surface est passivée, il subsiste habituellement un lent processus de corrosion provoquant une légère acidification de la solution. Alors, lorsqu'il y a séjour de la solution à un site préférentiel et que la composition de la solution s'y acidifie, ce site est plus vulnérable et devient le siège de l'attaque localisée (figure 3.8) [103].

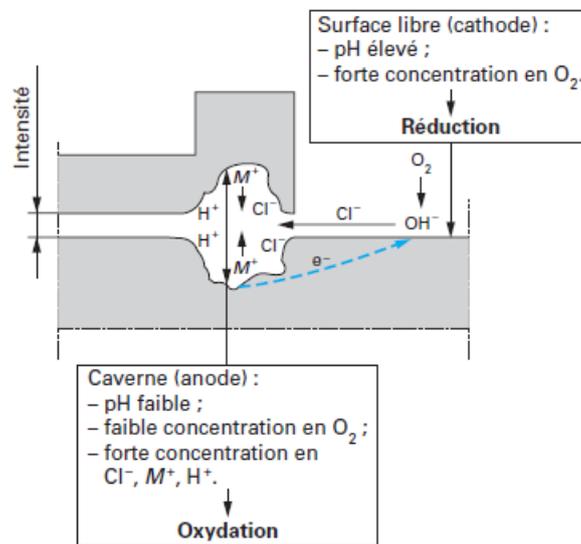
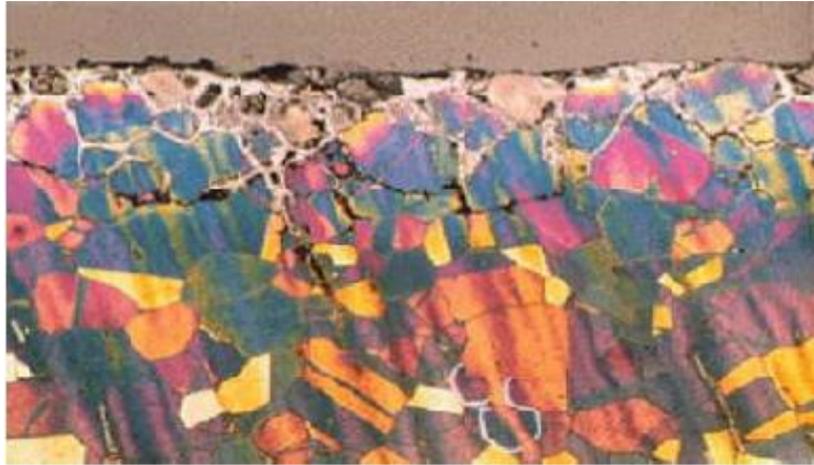


Figure 3.8 Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré [100]

3.4.5 Corrosion inter granulaire

La corrosion se développe aux points de jonction des grains du métal, détruisant progressivement la cohésion du matériau (figure 3.9). Cette manifestation est quasiment invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la résistance mécanique du métal. Elle se

rencontre dans les aciers inoxydables et est due généralement à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains qui appauvrissent en chrome les zones adjacentes et les rendent plus sensibles à la corrosion [104].



**Figure 3.9** Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl [104]

#### **3.4.6 Corrosion sous contrainte mécanique**

Ce type de corrosion est causé par l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. Dans ce cas (figure 3.10), la corrosion est localisée et apparaît sous forme des fissures [104].



**Figure 3.10** La corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable [99]

### **3.5 Classification des procédés de protection contre la corrosion**

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé [105].

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- Protection par inhibiteurs ;
- Protection par revêtements ;
- Protection électrochimique ;
- Protection par un traitement de surface.

### **3.5.1 Protection par inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [106].

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être une protection permanente ou temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage).

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et elle est fonction de la température et des concentrations utilisées. La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [107].

Un inhibiteur n'est jugé efficace que s'il répond aux exigences ci-dessous mentionnées :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans modifier les propriétés physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- Etre stable en présence des autres composants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Etre stable aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Respecter les normes en vigueur de non toxicité et de protection de l'environnement ;
- Etre peu coûteux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.

#### **3.5.1.1 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion**

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect mécanique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) ;
- Un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action se différencie fortement en fonction des caractéristiques de pH du milieu [108].

#### 3.5.1.2 Classification des inhibiteurs

Il n'existe pas des critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, on peut différencier les inhibiteurs selon :

- La nature chimique des molécules inhibitrices : organiques ou minérales ;
- La réaction électrochimique inhibée : inhibiteur cathodique, anodique ou mixte ;
- Le mécanisme réactionnel : adsorption et /ou formation d'un film [108] .

#### 3.5.2 Protection par revêtement

Elle constitue une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. En apparence, c'est une protection idéale, son efficacité dépend de son comportement propre vis-à-vis du milieu ainsi que l'intégralité du revêtement. On peut distinguer :

#### 3.5.3 Protection par revêtement non métallique

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre O<sub>2</sub>, l'eau et le métal, ce qu'on réalise par : peinture, laquage, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant [109].

### 3.5.4 Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Il s'agit de l'élaboration d'un revêtement extérieur (métal d'apport) résistant mieux à la corrosion de nature différente de la pièce originale.

Le métal d'apport ne réagit pas avec le substrat et n'y diffuse pas (figure 3.11) [110].

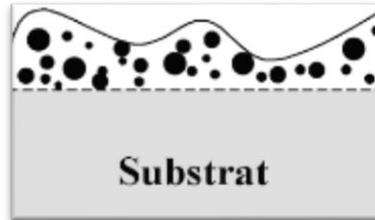


Figure 3.11 Schéma du principe du revêtement métallique[111]

Ce dépôt peut être réalisé :

- Soit par immersion dans un bain de métal fondu (galvanisation à chaud, plombage, aluminage, étamage) ;
- Soit par électrolyse (chromage, nickelage, argenture, électrozingage, etc.) ;
- Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) : Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé ;
- Dépôt en phase vapeur physique (PVD) : Le métal est évaporé par bombardement électronique ou ionique et simplement par chauffage. Parallèlement un gaz réactif (en général l'azote) est introduit dans l'enceinte. Celui-ci s'associe au métal vaporisé et vient se déposer sur la pièce traitée, formant un dépôt mince très adhérent ;
- Dépôt par projection thermique : La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer sous forme de poudre, de fil ou de baguette est fondue totalement, ou partiellement, dans la source de chaleur qui peut être une flamme, un arc électrique ou un plasma [112].

### 3.5.5 La protection électrochimique

En plus des protections dites "mécaniques", c'est à dire formant un obstacle entre le milieu et les métaux (revêtements métalliques ou organiques tels les peintures), de nouveaux

modes de protection ont été développés, en partant d'un autre principe de réflexion sur le problème de la corrosion. En effet, pourquoi chercher à protéger l'acier (ou tout autre métal), si on peut rendre la réaction coupable de la destruction du métal impossible ?. Pour cela, on déplace artificiellement le potentiel de corrosion naturel, soit en faisant réagir le métal comme une cathode (protection cathodique), soit comme une anode (protection anodique)

### **3.5.6 Protection cathodique**

Cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les conduites enterrées. Deux méthodes de protection cathodique sont couramment employées en pratique :

#### **3.5.6.1 Protection par anode sacrificielle**

La protection par anode galvanique consiste à relier la structure à protéger à une masse métallique moins noble que l'acier (magnésium, zinc) afin de créer un couplage galvanique favorable à la dissolution de cette masse au profit de la structure à protéger. Cette méthode est surtout utilisée dans les milieux marins.

#### **3.5.6.2 Protection par un courant imposé**

Pour les milieux sols, qui utilise un générateur de courant continu placé entre la structure à protéger et un jeu d'une ou plusieurs électrodes montées en parallèle. Ces anodes sont le plus souvent en matériau relativement noble (graphite, oxydes métalliques stables, alliage ferrosilicium, polymères conducteurs), mais parfois, aussi en acier (typiquement des rails de chemins de fer) [113].

### **3.5.7 Protection anodique**

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura de la corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [89].

**3.5.8 Protection par un traitement de surface**

La surface modifiée résulte d'un procédé de traitement dans la masse ou bien d'une modification des zones superficielles d'épaisseurs convenables ou encore par une modification de la microstructure initiale de la composition.

On trouve [111] :

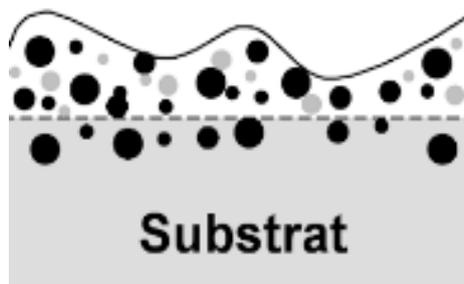
- Traitement par transformation structurale ;
- Traitement par conversion ;
- Traitements thermochimiques de diffusion.

**3.5.8.1 Traitement par transformation structurale**

Pour améliorer les caractéristiques superficielles d'un acier contre l'usure par l'augmentation de la dureté et contre la fatigue et la corrosion sous contrainte par la génération de contraintes résiduelles de compression, il faut que la couche superficielle subisse un traitement thermique (trempe superficielle) ou mécanique (grenailage, galetage, choc laser) et sans apport de matière conduisant à la formation d'une phase dure [110] .

**3.5.8.2 Traitement par conversion**

Le matériau réagit superficiellement avec le milieu dans lequel il est immergé pour former un composé de surface (figure 3.12). Il peut s'opérer d'une manière chimique (traitement d'accrochage : phosphatation, chromatisation) ou être assisté par voie électrolytique (anodisation) [110].

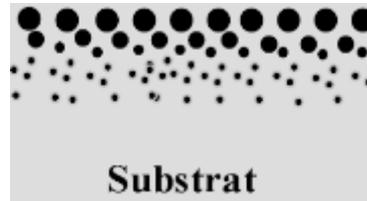


**Figure 3.12 Schéma du principe du traitement par conversion [51]**

**3.5.8.3 Traitements thermochimiques de diffusion**

La diffusion du matériau d'apport dans le substrat conduit à son enrichissement en solution ou à la formation d'un composé défini. Le matériau d'apport (métal ou métalloïde) diffuse dans le substrat, en modifiant sa composition et sa forme éventuellement des

composés (figure 3.13). L'objectif principal de ce type de traitement est l'amélioration des propriétés de contact (usure, frottements) et de la résistance à la fatigue et à la corrosion [114].



**Figure 3.13 Schéma du principe du traitement par diffusion [51]**

Les techniques de traitement thermochimique ont été bien étudiées et largement utilisées dans l'industrie. C'est une méthode par laquelle un ou plusieurs composants fournis par un environnement approprié comme un gaz, un plasma, un bain de sel ou une poudre sont pénétrés par diffusion thermique suivie d'une réaction chimique dans la surface. Par traitement thermochimique, la couche de surface change sa composition, sa structure et ses propriétés. La cémentation, la nitruration, la carbonitruration, la chromisation et la boruration sont les méthodes les plus populaires pour les applications industrielles [89].

#### **3.5.9 Classification des traitements thermochimique**

Les traitements thermochimiques peuvent être classés selon la nature de la matière diffusé en deux types :

- Diffusion des métaux : chromisation, shérardisation, aluminisation.
- Diffusion de non-métaux (métalloïde) : cémentation, nitruration, carbonitruration et boruration [115].

#### **3.5.10 L'importance des traitements thermochimiques**

Les traitements thermochimiques des aciers ont une grande importance pour l'industrie :

- Amélioration des propriétés mécaniques (résistance à la fatigue, à l'usure et à la fatigue) ;
- Amélioration des propriétés chimiques (résistance à la corrosion) de la couche superficielle des pièces traitées [97].

### **3.6 Conclusion**

La corrosion des aciers est l'une des causes majeures de la dégradation des structures industrielles. La durée de vie de ces structures est conditionnée par la réponse aux agressions physiques et chimiques de l'environnement, ainsi que par la capacité des matériaux constitutifs à se protéger contre ces attaques.

Pour optimiser le dimensionnement et réaliser des ouvrages et pour prévenir la corrosion par des moyens appropriés de protection contre la corrosion plus résistants et plus durables, les concepteurs ont besoin de connaître le processus de corrosion et ses interactions environnementales et structurelles.

*Chapitre 04*

*Généralité sur la tribologie et la  
tribocorrosion*

#### **4.1 Aperçu historique sur le développement de la tribologie**

En 1966, le gouvernement anglais institue une commission d'étude sur le frottement et la lubrification, connue comme commission Jost, du nom de son président. Dans le rapport de cette commission apparaît pour la première fois le terme tribologie, composé du grec ancien *tribein*= frotter et *logos* = science, étude, qui indique l'étude des interactions entre des surfaces en mouvement relatif, les causes, les effets et les moyens de les amplifier ou de les réduire, en unifiant ainsi les recherches concernant le frottement, l'adhésion, la lubrification et l'usure [116].

Au sujet de la tribologie, dans une citation, Maurice GODET écrit: si la mécanique est la science du mouvement, la tribologie est la science qui permet le mouvement. On retrouve la tribologie dans les applications industrielles comme dans la vie courante [116].

La tribologie a ses racines dans des temps très anciens. Par exemple, les Egyptiens ont été très vite confrontés au transport de lourdes pierres pour construire les pyramides et ils ne connaissaient pas la roue ni le roulement. Les Assyriens utilisaient astucieusement des rouleaux pour déplacer de lourdes charges. Il faudra attendre le XIII<sup>ème</sup> siècle pour voir apparaître le roulement à bille d'abord en Inde puis dans les croquis de Léonard de Vinci en 1495. Léonard de Vinci a commencé à étudier la nature du frottement, il réalise des expériences semblables à celles encore utilisées dans l'enseignement (plan incliné, bloc tiré par un objet au moyen d'une corde et une poulie). Il a formulé les premières lois fondamentales du frottement [116]:

- Les forces de frottement varient proportionnellement avec des forces normales aux surfaces en contact ;
- Elles sont indépendantes de l'aire apparente de contact.

Il faut attendre le milieu du XVII<sup>ème</sup> siècle, pour que le problème de frottement soit repris, en Angleterre par Robert HOOKE (1635-1703), et en France par Guillaume AMONTONS (1663-1705) [117]. Le premier aborde la question de la résistance au roulement des roues, qu'il attribue à deux causes : la déformation des matériaux, dont celle du sol, et l'adhésion entre roue et sol. Le second énonce les deux premières lois classiques sur le frottement : la force de frottement est proportionnelle à la charge normale et ne dépend pas de l'aire de contact. Philippe DE LA HIRE (1640-1718)[118] vérifie et confirme les résultats d'AMONTONS. D'autres savants comme les Anglais John Theophilus DESAGULIERS (1683-1744) [119] et l'Anglais Samuel VINCE (1749-1821) [120] poursuivent ces études. Le

## **Chapitre 4 : Généralité sur la tribologie et la tribocorrosion**

savant allemand Leonhard EULER (1707-1783) [121] fournit une théorie mathématique du mécanisme du frottement en termes d'aspérités rigides en dents de scie, avec une distinction entre frottements statiques et dynamiques. Il introduit, en outre, le symbole  $\mu$  bien connu pour le coefficient de frottement. Mais, il a fallu attendre que Charles Auguste COULOMB (1736-1806) [122] raffine les résultats d'AMONTONS. Il distingue entre les frottements statiques et dynamiques, et les étudie séparément. Il observe que le frottement statique est supérieur au frottement dynamique, sauf pour le contact entre deux métaux. Il trouve que le frottement statique augmente avec la durée de contact, en atteignant une valeur limite stable après une durée variant beaucoup selon les matériaux. Il établit une relation de proportionnalité entre la force de frottement et la charge normale, connue sous le nom de la loi Amontons-Coulomb, et montre que le frottement dépend en général très peu de l'aire de la surface de contact. Il trouve que le frottement dynamique entre métaux ne dépend pas de la vitesse.

Les lois de la tribologie n'ont été bien comprises que dans les années 1950, grâce aux travaux développés par l'Australien Franck Philip BOWDEN (1903-1968) et l'Anglais David TABOR (1913-2005) qui ont donné une interprétation microscopique. Ils ont établi que la surface réelle de contact, qui dépend des aspérités à la surface des matériaux en contact, ne représente qu'un très faible pourcentage de la surface apparente. Quand la force normale augmente, de plus en plus d'aspérités entrent en contact et la surface de contact de chaque aspérité augmente. Pour qu'il y ait glissement, il est donc nécessaire d'avoir un cisaillement au niveau des zones de contact. C'est la preuve que la force de frottement dépend de la surface réelle de contact. Ils ont également démontré que la force de frottement dépend des interactions adhésives entre les aspérités en contact. D'après Bowden et Tabor, la force de frottement s'exprime comme le produit de la surface réelle de contact et de la contrainte globale de cisaillement au niveau des points de contact. La contrainte de cisaillement et donc la force de frottement dépend des propriétés du matériau. BOWDEN et TABOR mesurent aussi la température des aspérités en contact pendant le glissement, par des méthodes thermoélectriques, en trouvant des valeurs croissantes avec la vitesse, pouvant atteindre 300-500 °C [123].

En 1881, l'Allemand Heinrich Rudolph HERTZ (1857-1894) formule une théorie des déformations de contact entre deux solides élastiques lisses sous une charge. Pour le contact entre une sphère et un plan ou entre deux sphères, il établit la relation entre la charge normale et l'aire du contact, connue sous le nom de la loi de HERTZ. Malgré que cette loi contredise celle de proportionnalité de Coulomb, elle demeure encore aujourd'hui valide.

## **Chapitre 4 : Généralité sur la tribologie et la tribocorrosion**

---

La tribologie traite tous les régimes de frottements, le régime du frottement sec, le régime de lubrification limite ou onctueuse et le régime de lubrification hydrodynamique. La première étude de la lubrification fluide est due au scientifique français Gustave-Adolphe HIRN (1815-1890) [124], qui étudie la dépendance de la force de frottement à la charge normale, à l'aire de contact et à la vitesse. En Russie, Nikolaj PAVLOVITCH PETROV (1836-1920) [125] propose en 1883 une explication de la lubrification basée sur la dynamique des fluides visqueux. En Angleterre, les travaux de Beauchamp TOWER (1845-1904) et Osborne REYNOLDS (1842-1912). TOWER (1885) étudie le rôle des hautes pressions engendrées dans les fluides lubrifiants. REYNOLDS (1886) [126], reprenant les résultats expérimentaux de TOWER, élabore la théorie classique de la lubrification hydrodynamique, encore aujourd'hui utilisée, théorie basée sur les équations différentielles de distribution de pression et des vitesses dans un fluide incompressible. En Allemagne, Richard STRIBECK (1861-1950) [127] reprend ces études avec des mesures plus précises de la variation du coefficient de frottement avec la vitesse et la charge normale. Dans le cas de couches très minces de lubrifiant, un comportement spécial se manifeste : la lubrification limite ou onctueuse, boundary lubrication (limite de lubrification), terme introduit par le scientifique anglais William HARDY (1864-1934). Selon W. HARDY [128], sur chacune des deux surfaces solides adhère une couche monomoléculaire de lubrifiant, et le frottement s'engendre dans l'interaction de contact entre les deux couches de lubrifiant. Comme on l'a mentionné auparavant, BOWDEN et TABOR ont modifié cette théorie, en montrant que la charge est aussi supportée en partie par le contact direct entre les deux solides [123].

Les théories de l'usure font partie de la tribologie. Les premières études théoriques sur les mécanismes de l'usure proposent quelques modèles de base pour décrire et comprendre l'usure, en fournissant des formules pour le taux d'usure, défini comme volume de matériel emporté par unité de longueur de travail. R. HOLM (1946) [128] considère un mécanisme adhésif au niveau atomique, selon lequel les surfaces rugueuses des deux corps entrent en contact et adhèrent seulement dans les petites aires où les sommets des aspérités les plus hautes se touchent. BURWELL et STRANG (1952) objectent qu'en réalité l'arrachement du matériau ne se produit pas sur des atomes individuels, mais par des grains contenant beaucoup d'atomes, ce qu'ils observent en utilisant le microscope électronique ou des traces radioactifs [129]. ARCHARD (1918-1989) [121], en 1953, propose une théorie basée sur un modèle simplifié du contact entre les surfaces, considérant des aspérités sphériques de diverses hauteurs. BURWELL (1957) [130] fait une synthèse des connaissances sur l'usure, distingue

quatre types principaux d'usure (adhésive, abrasive, corrosive, de fatigue superficielle) et fournit des lois spécifiques pour chacune de ces typologies.

Dans la même période, de nouveaux phénomènes ont été étudiés, comme le stick-slip, le frottement entre les roches, sur la glace et la neige, ou dans les organismes vivants (la biotribologie) [131].

Le mouvement de stick-slip (collé-glissé) est une succession de phases de blocage et de glissement, et responsable de phénomènes comme le grincement des portes et de la craie, le son du violon, etc. L'étude du frottement des roches permet de comprendre beaucoup de phénomènes géologiques, dont les tremblements de terre. L'étude du frottement dans les organismes vivants a pour but de comprendre les solutions adoptées dans la nature pour contrôler le frottement et l'usure (par exemple dans les dents, les yeux, les jonctions osseuses comme le genou et le coude) et de fournir des indications pour la construction de prothèses [132].

### **4.2 Usure des surfaces de contact**

L'usure est une conséquence du phénomène de frottement entraînant une émission de débris avec perte de masse, de côtes, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces. Elle ne varie pas nécessairement de manière progressive avec les paramètres comme la vitesse, la température ou le temps.

L'usure ne présente pas que des effets négatifs, elle a aussi des aspects favorables. L'affûtage d'un outil, la finition d'une surface par rectification, le rodage des pièces, l'écriture à l'aide de la craie sur le tableau ou du crayon sur le papier sont des exemples d'usure bénéfique.

Le mécanisme d'usure est due le plus souvent à des processus multiples qui agissent simultanément, mais rarement à un seul processus bien défini et identifiable. L'effet des actions simultanées est souvent plus important que l'ensemble des effets que l'on produirait en faisant agir séparément les différents processus, on parle de « suradditivité ». Aux premiers instants du frottement, ce sont les écrans ou zones superficiels qui subissent l'ensemble des mécanismes inhérents au frottement (effets thermiques, mécaniques ou chimiques). Ensuite, ces mécanismes se relaient ou s'interpénètrent en fonction des conditions présentes.

Les surfaces métalliques, soumises à un frottement solide ou fluide, en présence ou non de lubrifiants, sont affectées par des formes d'usure qui peuvent aller de l'usure douce régulière

et contrôlable (usure normale) à la détérioration brutale entraînant la mise hors service du mécanisme. Pour de nombreux types d'usure, on considère que l'usure se développe en trois phases, figure 4.1 :

- Le rodage des surfaces (phase I) : Il correspond à un arasement des aspérités les plus hautes jusqu'à ce que la surface portante soit suffisante. Cette phase de stabilisation du frottement intervient dans tous les systèmes frottant non rodés ;
- L'usure normale (phase II): l'usure devient stable et fonction linéaire du temps ; cette phase intermédiaire de l'usure correspond à la durée de vie normale d'une pièce ou d'un système où peuvent se manifester des défaillances dites aléatoires ;
- Le vieillissement rapide ou usure catastrophique ou usure grippante: les débris de l'usure provoquent un labourage de la surface la plus tendre. Les surfaces se détériorent de plus en plus vite et deviennent fragiles et rugueuses. C'est la phase où se manifestent les défaillances d'usure.

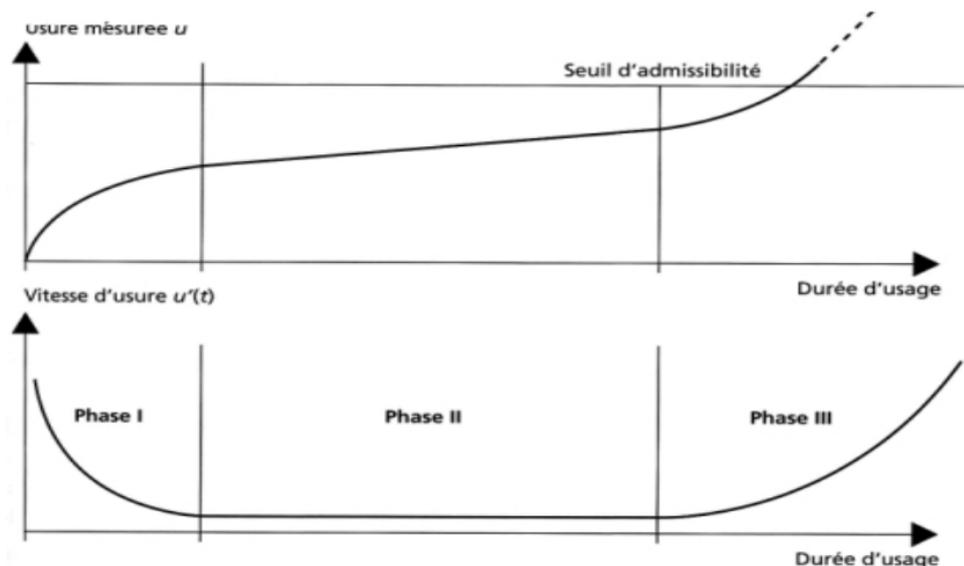


Figure 4.1 Phases de dégradation par usure d'une pièce ou d'un mécanisme [133]

### 4.3 Mécanismes d'usure

On distingue plusieurs types d'usure, auxquels la tribologie s'intéresse :

- ❖ Usure par abrasion ou abrasive, où des particules extérieures, par frottements ou chocs, arrachent de la matière en surface ;
- ❖ Usure par adhésion ou adhésive (arrachement de matériaux adhérents l'un à l'autre) ;
- ❖ Usure par corrosion ou corrosive ;
- ❖ Usure par fatigue, due à l'action répétée de contraintes à la surface, typiquement des pressions ou chocs.
- ❖

**4.3.1 Usure abrasive**

Elle se caractérise par la présence dans le contact d'un état de surface rugueux ou par pénétration dans le matériau le plus tendre de particules dures provenant des débris d'usure du contact ou de la pollution du milieu, (figure 4.2). Ce mécanisme de dégradation qui fait intervenir dans les premiers instants uniquement des corps antagonistes, devient rapidement une usure à trois corps. Cette forme d'usure se manifeste par des polissages, des griffures, des micro-labourages, des arrachements de particules. Le micro-labourage (ou micro-usinage) se manifeste par des rayures à la surface du matériau le plus tendre sans arrachement de matière mais provoquant sur les bords du sillon une déformation plastique (figure 4.3). Pour lutter contre l'usure abrasive, on cherche souvent à durcir les matériaux (au moins leur surface) [134]. On doit différencier le labourage (déplacement de matière et formation de bourrelets), prédominant pour les matériaux ductiles, de la coupe (enlèvement de matière), repérée surtout pour des matériaux fragiles.

On distingue l'usure abrasive de l'usure érosive par le fait que ce sont les interactions des aspérités des surfaces antagonistes, et non des corps étrangers aux surfaces en contact, qui provoquent l'enlèvement de matière à l'interface. On parle aussi d'abrasion à deux corps pour l'usure abrasive et à trois corps pour l'usure érosive.



**Figure 4.2 Mécanisme d'usure abrasive [134]****Figure 4.3 Etat de surface après une usure abrasive [135]**

**4.3.2 Usure adhésive**

Elle se caractérise par un transfert de débris d'un des deux antagonistes vers l'autre soit par un mécanisme d'origine purement mécanique, soit suite à une réaction physicochimique (figure 4.4). Pour le transfert mécanique, plusieurs hypothèses ont été développées. Les micro-aspérités présentes dans le contact peuvent conduire à la diminution des zones en contact et générer aux jonctions des énergies très élevées qui peuvent favoriser les réactions physico-chimiques (micro-soudage des aspérités en contact). Lors du frottement, il existe entre les matériaux antagonistes une multitude de microcontacts qui supportent l'ensemble de la charge normale. En effet, dans ces régions, une constriction des lignes de forces engendre des concentrations de contraintes et l'augmentation de la température.

L'évolution de ces aspérités dépend des conditions de sollicitations et de l'environnement. Un équilibre est atteint dès que l'adhérence des films de transfert est supérieure à la force de frottement. Sinon, les contraintes de cisaillement générées provoquent la rupture à l'interface surface/film transféré et forme des débris. Ces derniers peuvent être progressivement évacués du contact en laissant une surface très réactive siège d'un nouveau processus de dégradation, (figure 4.5). Si les débris restent piégés dans le contact, les aires réelles de contact augmentent et assurent alors un rôle de portance. Les débris ont un effet de séparation des antagonistes, supportent les pressions. L'usure et le coefficient de frottement deviennent moindres [136].

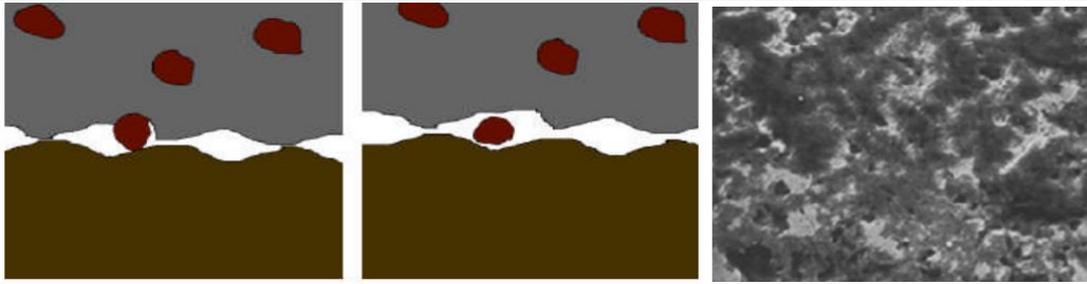
Il faut différencier l'usure douce de l'usure sévère ou grippage. Le premier cas a lieu, lorsqu'on a cisaillement de ces liaisons, tandis que le second apparaît lorsqu'il y a arrachement de matière de l'une des surfaces, d'où la formation d'un film de transfert, collé à la surface antagoniste.



**Figure 4.4 Mécanisme d'usure adhésive [136]****Figure 4.5 Etat de surface après une usure adhésive [135]**

### 4.3.3 Usure corrosive (ou tribochimique ou tribocorrosive)

C'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces. On a une réactivité chimique avec le milieu environnant et une réactivité physico-chimique avec les débris. Ce type de dégradation résulte d'une seule ou de plusieurs réactions chimiques sous l'effet d'agent corrosif (environnement, lubrifiant) et des contraintes mécaniques pendant le frottement, (figure 4.6).



**Figure 4.6 Mécanisme d’usure corrosive [137]** **Figure 4.7 Etat de surface après une usure corrosive [135]**

Suivant l’état structural superficiel, il se crée des oxydes réactionnels dépendant de l’environnement. Suite au frottement entre les surfaces, la rupture des aspérités qui s’oxydent, forme des débris en général très stables et très durs. Ces derniers jouent alors un rôle abrasif et viennent dégrader les surfaces antagonistes et donc entretenir l’usure. Par contre, il est possible de rencontrer une configuration moins agressive par la formation de films d’oxydes adhérents à la surface d’un des antagonistes et suffisamment résistants au cisaillement pour jouer un rôle protecteur (figure 4.7).

#### 4.3.4 Usure par fatigue

Elle est liée à l’action d’un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. Elle se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de structure métallurgique, (figures 4.8 et 4.9). Les comportements face à ce mécanisme d’usure dépendent de la nature du matériau. Dans le cas de matériaux ductiles (matériaux métalliques ou polymères), la rupture par fissuration (ou mécanisme de délaminage) a lieu en sous-couche, parallèle à la surface de frottement, dans les zones où les contraintes de cisaillement sont maximales. L’analyse des transferts thermiques sur la microstructure (déplacement des lacunes, des dislocations, des plans de glissement, l’effet des joints de grains...) explique la formation de fissure associée à un écrouissage ou à un adoucissement de la surface (figure 4.9). Ce phénomène peut se décomposer en plusieurs phases.



**Figure 4.8 Mécanisme d’usure par fatigue [138]** **Figure 4.9 Etat de surface après une usure par fatigue [135]**

Dans un premier temps, il y a augmentation de la densité de dislocations en surface provoquant un écrouissage superficiel. Dans un deuxième temps, l'énergie de frottement transmise à la surface de ce matériau a pour effet de redistribuer cette densité de dislocations en un réseau plus stable par glissement ou montée de dislocations. Il existe alors un déséquilibre entre les contraintes internes. En surface, suite à une densité plus élevée de dislocations, des contraintes de compression sont générées alors qu'en sous-couches, la densité de dislocations étant moindre, des cavités se forment, favorisant la fissuration [138-139].

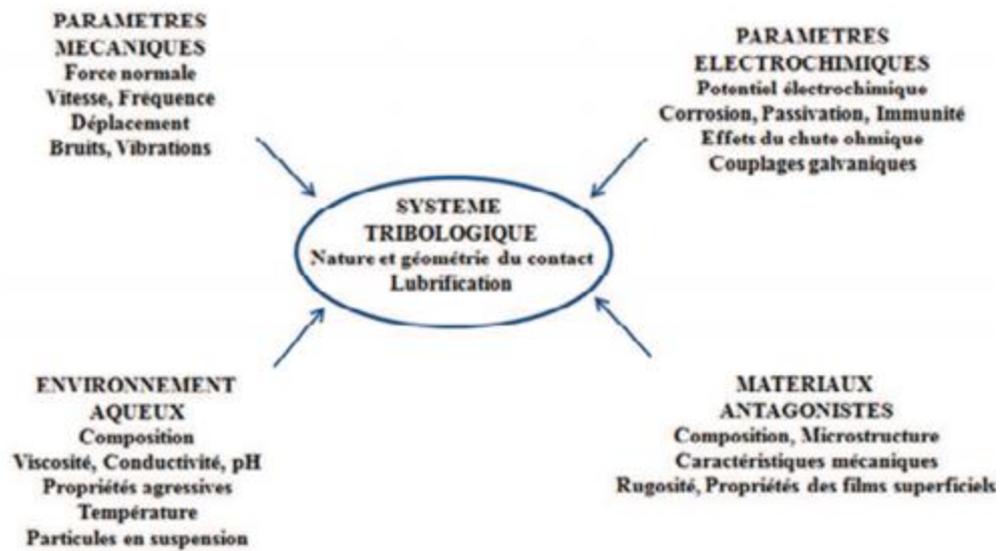
### **4.4 Lois d'usure**

Si l'usure est un phénomène bien identifié, elle n'a en revanche pas d'unité légale puisque ce n'est pas une grandeur physique, mais un phénomène. Elle représente la dégradation d'un contact, entraînant, dans un certain nombre de cas, une perte de fonction. Une étude, datant du XVII<sup>ème</sup> siècle, sur l'usure des pièces de monnaies écossaises établit une équivalence directe entre la perte de masse et la perte de fonction [132].

Au milieu des années 1950, ARCHARD (1918-1989) proposa une loi d'usure, portant son nom [121]. Plusieurs formes de la loi d'ARCHARD peuvent être évoquées. La première, originale, issue de l'expérimentation, indique que le volume de matière usée ou perdue par usure  $V_u$  est proportionnel au produit de la distance de glissement parcourue  $L$  et de la force normale  $F_n$  appliquée au contact :

### **4.5 Tribocorrosion**

Dans la littérature, la tribocorrosion est définie comme le processus irréversible de l'endommagement (fissuration, écrouissage) et de l'usure de la surface d'un matériau métallique par les actions combinées du frottement et de la corrosion [141-147]. Son étude permet une meilleure compréhension de l'influence des facteurs environnementaux (chimiques et/ou électrochimiques), sur le comportement tribologique des surfaces. La figure 4.10 présente, de manière schématique, l'ensemble des éléments devant être pris en compte dans un processus de tribocorrosion.



**Figure4.10 Schéma représentant l'ensemble des éléments et des paramètres de fonctionnement mécaniques, électrochimiques et caractéristiques du système (matériaux, environnement, contact) dont les influences simultanées doivent être prises en compte dans l'étude d'un processus de tribocorrosion [143]**

En pratique, la tribocorrosion peut affecter un grand nombre des systèmes tribologiques très divers constitués des dispositifs mécaniques comportant des pièces généralement métalliques en contact et en mouvement relatif placées dans un environnement se révélant corrosif pour les matériaux métalliques constituant les surfaces tribologiques [143].

La figure 4.11 présente d'autres secteurs industriels qui peuvent être touchés par la tribocorrosion.

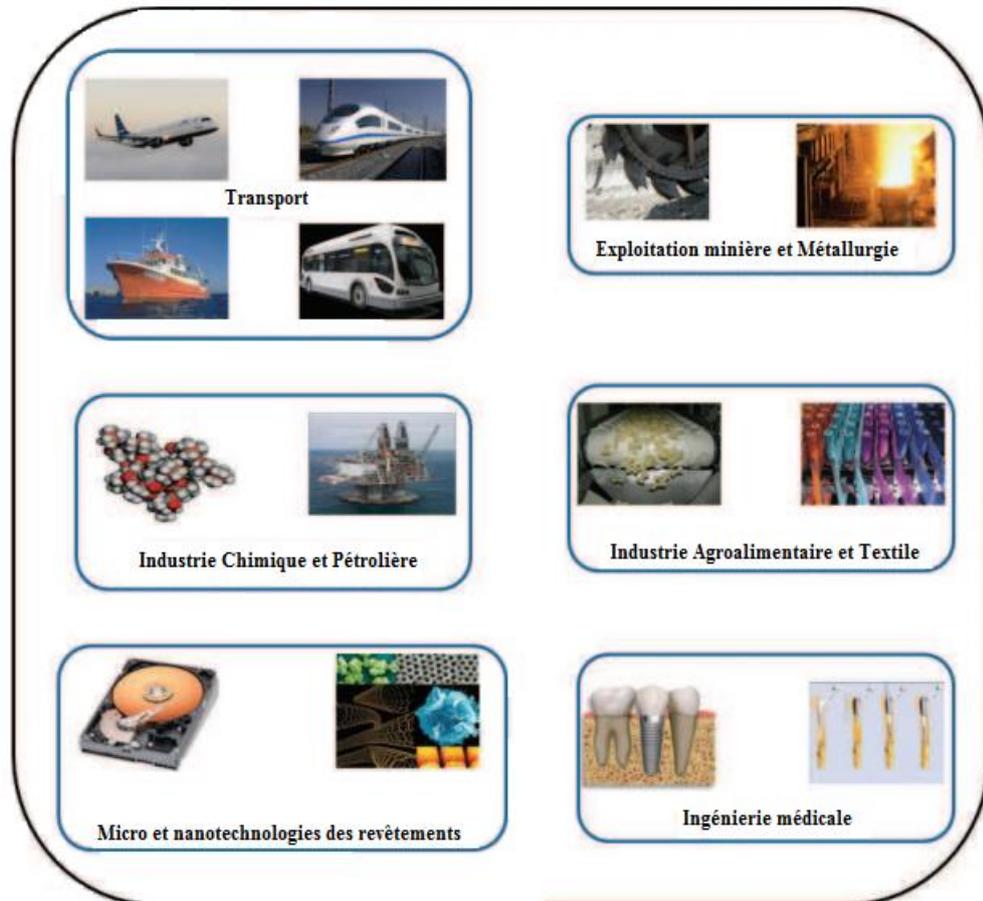


Figure 4.11 Importance pratique de la tribocorrosion [148]

### 4.5.1 Influence de la corrosion sur les conditions de frottement et d'usure

Entre autres conséquences, la corrosion provoque [149]:

- la formation d'oxydes ou des produits de corrosion en surface peut être à l'origine de la création ou de la modification d'un troisième corps, ce qui peut affecter considérablement les conditions de frottement et le régime d'usure ;
- Dans des milieux agressifs, une modification de la composition et des propriétés de surface peut également intervenir pour des alliages, ou des matériaux non homogènes, par dissolution sélective d'un composant ou d'une phase, parfois accélérée par couplage galvanique.

La corrosion peut avoir une influence sur la morphologie de la surface de contact. Par la modification de la rugosité de la surface, la corrosion peut changer les conditions du

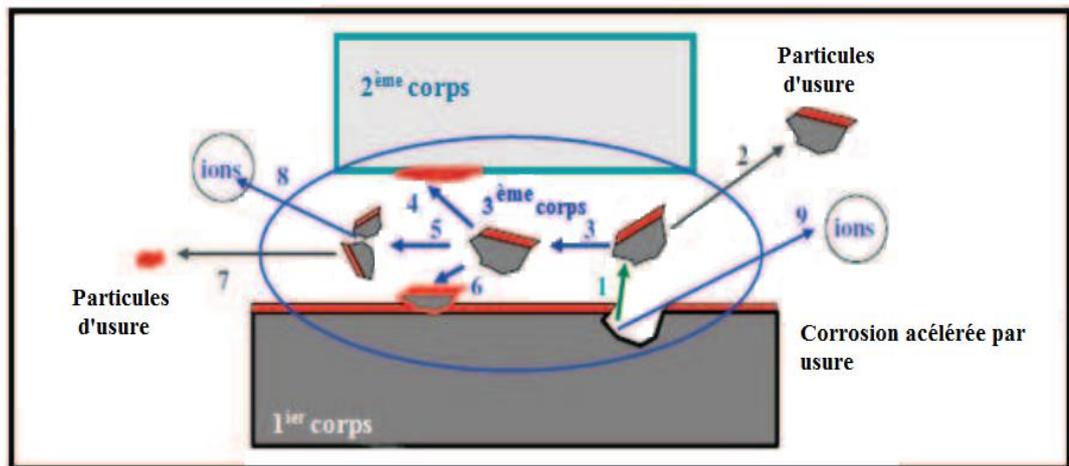
contact et, de cette manière, avoir une influence sur les conditions de frottement et d'usure.

#### 4.5.2 Approche sur le troisième corps

La notion du troisième corps en tribologie a été introduite par Godet [150], vers les années 1970 pour la description de l'effet des débris qui sont formés à cause d'un ou des deux surfaces en contact.

Jemmely et al. [151] ont constaté lors du processus de tribocorrosion d'un acier inoxydable dans l'acide sulfurique que la formation du troisième corps dépend des conditions environnementales. Landolt et al. [152] ont mis en évidence que les propriétés et le comportement du troisième corps sont d'une importance cruciale pour le processus de tribocorrosion. Selon les propriétés des troisièmes corps, la corrosion peut accélérer ou ralentir le taux d'usure mécanique des premiers corps en contact et en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre.

Les flèches de la figure 4.12 indiquent les possibles circulations des matières survenant dans les contacts du processus de tribocorrosion, pour le cas d'un corps inerte du point de vue mécanique et électrochimique frotte sur un métal passif.



**Figure 4.12 Schéma des flux des matériaux et des réactions dans un système de tribocorrosion impliquant un métal passif (le premier corps), un corps inerte (le deuxième corps) de point de vue mécanique et électrochimique et un troisième corps [153]**

L'antagoniste (le deuxième corps ou le corps inerte) détache des particules d'usure du métal (1), qui ensuite peut être directement éjectées du contact (2) ou transférées dans le troisième corps (3). Le troisième corps peut adhérer au corps inerte (4) ou au métal (5) ou peut se fragmenter en petites particules (6). Une fois que les

troisième corps atteint une taille critique, ils peuvent être éjectés du contact (7). La corrosion se produit à deux endroits : sur le troisième corps, durant la fragmentation (8) et sur le premier corps (9), après le détachement des particules (figure 4.12).

Mischler [154] et Landolt [152] ont essayé d'inclure des aspects électrochimiques dans le modèle du troisième corps proposé par Godet et al. [155] afin de décrire le processus de tribocorrosion en termes de flux des matériaux. Ils ont conclu que l'approche du troisième corps est une voie prometteuse pour évaluer systématiquement l'effet des différents facteurs (mécaniques, des matériaux, chimiques, électrochimiques, physiques et du système) dans le processus de tribocorrosion.

#### **4.6 Conclusion**

Dans ce chapitre, on a cherché à présenter, comprendre les mécanismes du frottement et d'usure. L'étude du frottement se révèle une tâche complexe mettant en jeu plusieurs phénomènes d'origine mécanique ou chimique. Le frottement se manifeste par des forces de frottement qui s'opposent au déplacement relatif des corps en contact, mais aussi par leur usure. Ces deux mécanismes sont très dépendants l'un de l'autre. Par exemple, lorsque deux solides frottent l'un sur un autre, les contraintes générées vont être suffisamment fortes pour plastifier et arracher des morceaux de matière. Ces particules plus ou moins grosses, sont dans un premier temps prisonnier du contact mais par la suite, peuvent y circuler puis s'en extraire. Durant leur parcours, elles vont devenir un troisième corps qui sera une interface et modifie les conditions initiale.

## *Chapitre 05*

### *Étude expérimentale de la boruration*

### 5.1 Introduction

Dans ce chapitre les différents moyens de caractérisations microstructurale et mécanique des aciers borurés sont présentés. Les résultats de caractérisation micrographique, DRX et de nano-indentation des couches borurées sont également présentés.

### 5.2 Matériaux étudiés

Les traitements de boruration ont été effectués sur deux aciers inoxydables X6CrNiTi18-10, X17CrNi16-2 et un acier faiblement allié 30NiCrMo16. Les échantillons testés sont des disques de 20 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur. Leurs densités moyennes  $\bar{\rho}$  ( $= \sum_i \rho_i \cdot (wt. \%)_i / 100$ ) ont été calculées et elles valent 7,808, 7,709 et 7,856 g/cm<sup>3</sup>. Les compositions chimiques de ces trois matériaux ont été analysées par spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDX- 800 HS), et exprimées en taux massique (voir tableau 5.2). Dans ce qui suit, les échantillons métalliques X6CrNiTi18-10, X17CrNi16-2 et 30NiCrMo16 sont désignés par leurs noms communs 321, 431 et FDMA, respectivement (tableau 5.1).

Désignation des aciers (Norme AFNOR)	Type	Désignation des aciers (Norme AISI)
X6CrNiTi18-10	Acier inoxydable austénitique	<b>321</b>
X17CrNi16-2	Acier inoxydable martensitique	<b>431</b>
30NiCrMo16	Acier faiblement allié	<b>FDMA</b>

**Tableau 5.1 Identification des échantillons en aciers**

Eléments	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	V	Ti	Mo	P	Fe
X6CrNiTi18-10	0,086	1,52	0,29	17,71	10,82	0,17	0,16	0,51	-	-	bal.
X17CrNi16-2	0,18	0,63	0,90	16,91	2,19	-	-	-	0,082	0,04	bal.
30NiCrMo16	0,27	0,5	0,28	1,2	2,26	0,16	-	-	-	-	bal.

**Tableau 5.2 Composition chimique des trois matériaux X6CrNiTi18-10, X17CrNi16-2 et 30NiCrMo16**

### 5.3 Description du procédé de boruration par les poudres

Dans cette étude, les trois substrats considérés ont été borurés en utilisant un procédé de boruration par les poudres dans un four électrique à une température de 950°C pendant 1h et 8 h suivi d'un refroidissement à température ambiante. Avant la boruration, les échantillons métalliques ont été préparés comme suit. Tout d'abord, ils ont été polis et nettoyés dans une solution alcoolique et eau déminéralisée pendant 15 min à température ambiante. Puis après,

ils ont été séchés et conservés. Ensuite, ils ont été placés dans un creuset cylindrique fermé contenant 5% de  $B_4C$ , 5% de  $NaBF_4$  et 90% de  $SiC$  à  $950^\circ C$  pendant une période de 1h et 8 h. À la fin du traitement, le creuset a été sorti du four et refroidi lentement à température ambiante.

## **5.4 Techniques expérimentales**

### **5.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Des observations microstructurales des sections transversales des échantillons borurés ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (instrument MEB TESCAN). Il convient de noter que les observations MEB ont été réalisées sur des sections transversales préalablement polies avec un papier abrasif de granulométrie croissante de 240 à 4000.

### **5.4.2 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX)**

La microstructure des couches de borure formées à la surface des aciers alliés a été analysée par la technique de diffraction des rayons X (DRX) en appliquant la procédure de balayage régulier  $2\theta-\omega$ . Un instrument d'analyse XPERTPRO a été utilisé avec une radiation  $CuK\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=0.154$  nm. Les pas angulaire ( $2\theta$ ) et temporel lors de la numérisation DRX étaient 0,0260 s et 245,9154 s, respectivement.

### **5.4.3 Tests d'indentation**

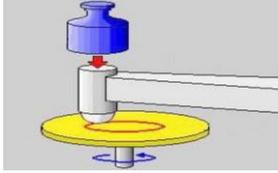
Des essais expérimentaux de nanoindentation ont été réalisés à température ambiante avec un Nano Indenter XP <sup>TM</sup> (MTS Nano Instruments) possédant un pénétrateur diamanté de type Berkovich. Les échantillons métalliques ont été fixés sur un support avec une colle adoucissante Crystalbond. La charge d'indentation maximale appliquée est de 200 mN, le déplacement d'indentation maximal atteint par le pénétrateur a été fixé à 2000 nm et la vitesse d'approche est égale à  $10\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le mode continu de mesure de la rigidité a été sélectionné afin de déterminer le module d'élasticité lors des tests d'indentation. Le déplacement harmonique et la fréquence sont de 2 nm et 45 Hz, respectivement.

Dans ce travail, des essais de fluage par indentation ont été effectués avec une charge d'indentation maximale de 200 mN et un temps de maintien de 200 s à la charge maximale. Il est important de noter que 5 tests de fluage par indentation ont été effectués avec les mêmes conditions d'essai pour assurer la reproductibilité des résultats et pour obtenir une valeur moyenne et un écart type.

**5.4.4 Tests d'usure et de friction**

Les tests tribologiques ont été réalisés sans lubrification sous les conditions ambiantes du laboratoire (tableau 5.3) en utilisant deux tribomètres alternatifs et un tribomètre rotatif continu (TRIBOtester bille-disque, Tribotechnic du laboratoire MSMP de Lille «Figure C1 Annexe C » selon la norme ISO 7148. Les échantillons glissent contre une bille en  $Al_2O_3$  de 6 mm de diamètre. Les tests d'usure ont été effectués avec des charges normales de 3 et 7 N. La vitesse de glissement des échantillons est de  $250\text{ mms}^{-1}$  avec une distance de glissement atteignant 6000 m. Le coefficient de frottement a été contrôlé en temps réel pendant les tests. Les pertes de matière résultantes dues aux paramètres d'usure et de rugosité ont été mesurées à l'aide d'une balance avec une précision de 5 chiffres après la virgule.

La bille et l'échantillon sont systématiquement nettoyés avant chaque test pour éliminer toute impureté susceptible de modifier la nature du contact entre leurs surfaces.

Elément		Propriétés		Elé	Propriétés	
Tribomètre rotatif	Bille	Matériau	$Al_2O_3$	Environnement	T° début (°C)	24,6
		Géométrie	Sphère		T° fin (°C)	26,4
		Diamètre	6000 $\mu\text{m}$		Humidité (%)	36,5
		Module d'Young	380 GPa		Atmosphère	Air
		Coefficient de Poisson	0.31		Lubrification	/
	Paramètres du test	Charge normale	3N, 7N			
		Vitesse	250 mm/s			
		Diamètre de l'empreinte	6 mm			
		Longueur totale	500 m, 6000m			

**Tableau 3. Conditions des tests de frottement.**

**5.4.5 Tests de profilométrie optique**

Un profilomètre optique est un appareil qui permet généralement de déterminer les traces d'endommagement en 3D d'une surface donnée, obtenues suite à des tests tribologiques (frottement par tribomètre) et d'établir sa cartographie en 2D et 3D.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous avons utilisé un profilomètre optique (VEECO, Wyko NT-9300 doté d'une interface Visions @32 voir l'Annexe A) pour caractériser les couches borurées en mode de balayage vertical (VSI : vertical scanning interferometry). Deux objectifs ont été utilisés  $\times 5$  et  $\times 20$  pour scanner les surfaces étudiées et ce jusqu'à des dimensions de  $10 \times 10\text{ mm}^2$ .

### 5.4.6 Tests de tribocorrosion

Les tests de tribocorrosion ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre alternatif TRIBOtester fourni par la société TRIBOtechnic (Clichy-France). Ces tests ont pour objectif de déterminer le comportement en tribocorrosion, le coefficient de frottement et la résistance à l'usure des matériaux de l'étude. Une interface électrochimique Solartron SI 1287 a été utilisée pour étudier leur comportement à la corrosion. Les échantillons étudiés ont été immergés dans une solution aérée à 3,5% de NaCl, à température ambiante. Les analyses électrochimiques ont été effectuées en utilisant une configuration classique à trois électrodes. Un fil de platine a été utilisé comme contre-électrode, Hg / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ECS) comme électrode de référence (0,260 V vs. NHE) et les échantillons borurés et non borurés, avec une surface moyenne immergée de 1 cm<sup>2</sup>, constituent l'électrode de travail. Une charge normale de 7 N a été appliquée à l'aide d'une bille en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 6 mm de diamètre.

Les analyses PCO ont été effectuées via un potentiostat, lors des tests de tribocorrosion. Les mesures ont été lancées 30 mn après l'immersion des échantillons pour obtenir des conditions stables en potentiel de corrosion.

Les paramètres choisis lors de ces tests sont résumés dans le tableau 5.4. Les courbes de polarisation (log (courant) vs potentiel) ont été réalisées autour de l'OCP variant de -0,4 à 0,8 V, à une vitesse de balayage de 1 mV/s. L'évolution de la densité de courant a été contrôlée avant et pendant le processus d'usure.

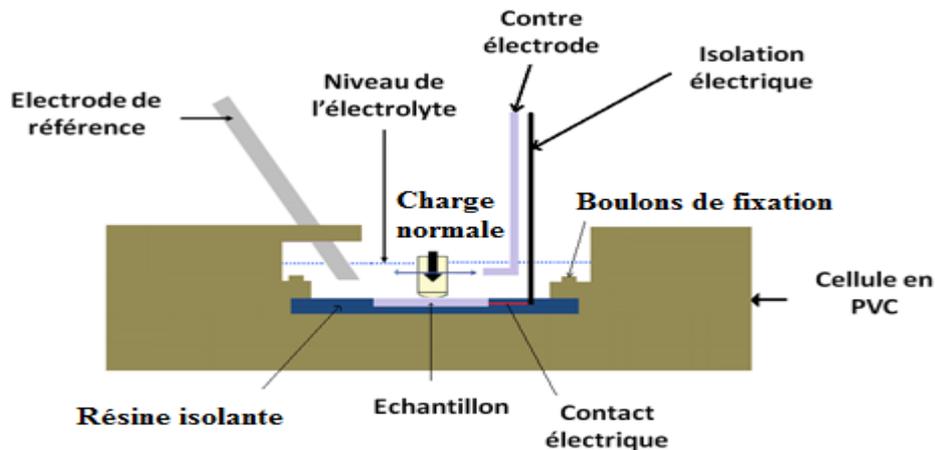


Figure 5.1 Schéma en coupe de la cellule de tribocorrosion

<b>Paramètres de test</b>	<b>Valeurs</b>
Charge normale, (N)	7
Vitesse de glissement (mm / s)	3
Distance de glissement (m)	5
Température (° C)	24
Amplitude d'oscillation (mm)	7
Nombre d'essais	3
Diamètre de la balle (mm)	6
Matériau de balle	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Électrolyte	3.5 wt.% NaCl

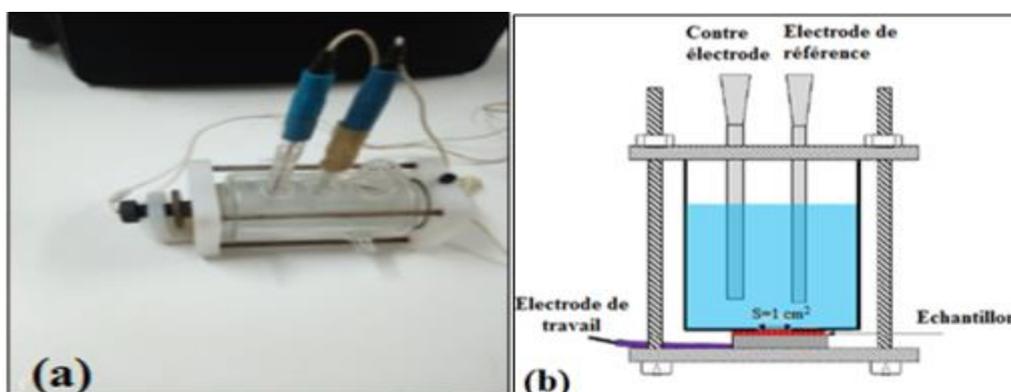
**Tableau 5.4. Paramètre des tests de tribocorrosion.**

#### 5.4.7 Tests de corrosion

La chaîne de mesure a été utilisée en mode potentiodynamique, c'est -à-dire que le courant est mesuré suite à un balayage en potentiel aux alentours du potentiel d'équilibre thermodynamique. Les potentiels sont appliqués avec une vitesse de balayage de 0,1 mV/s. Le relevé des valeurs du potentiel de l'électrode de travail en fonction de la densité de courant qui la traverse permet le tracé des courbe de polarisation potentiostatique. Ces tracés donnent des informations sur les processus électrochimiques mis en jeu, et permettent la détermination des courants de corrosion (cas des droites de Tafel).

Le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de polarisation linéaire est constitué d'une cellule en verre cylindrique en verre à trois électrodes (figure 5.2 (a)), et six cellules pour les essais du vieillissement (figure 5.2 (b)), une électrode de référence au calomel saturé (ECS) qui correspond au système Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl et un contre électrode en platine.

Les diagrammes d'impédance présentés dans ce travail ont été obtenus grâce à un équipement d'impédance-métrie de marque PARSTAT 4000 (figure 5.3). L'acquisition et le traitement des données se fait par l'intermédiaire d'un logiciel Versa Studio version 17.2.



**Figure 5.2 Cellules des mesures électrochimiques.**



Figure 5.3 Spectromètre d'impédance électrochimique PARSTAT 4000.

Propriétés	Techniques	Lieux
Composition chimique	EDX	CENTRE DE RECHERCHE DE DAR EL BIEDA
Morphologie des couches, épaisseurs des couches	MEB	UNIVERSITE DE LAGHOUAT
Traces d'usures	MEB	ENSAM/MSMP Lille
Phases en présence	DRX	CENTRE DE RECHERCHE NUCLEAIRE DE BIRINE
Topographie de surface et les traces d'usures	Profilométrie optique	ENSAM/MSMP Lille
Dureté et module d'Young, fluage par indentation	Nanoindentation	ENSAM/MSMP Lille CDTA / BABA HASSEN/ ALGER
Coefficient de frottement	Test d'usure, contact en mouvement rotatif	ENSAM/MSMP Lille
Résistance à l'usure		
Résistance à la corrosion	Chaine électrochimique	CENTRE DE RECHERCHE DE TAMENTFOUST
Résistance à l'usure dans milieu corrosif (Tribocorrosion)	Chaine électrochimique avec une cellule spécifique et un tribomètre alternatif	ENSAM/MSMP Lille

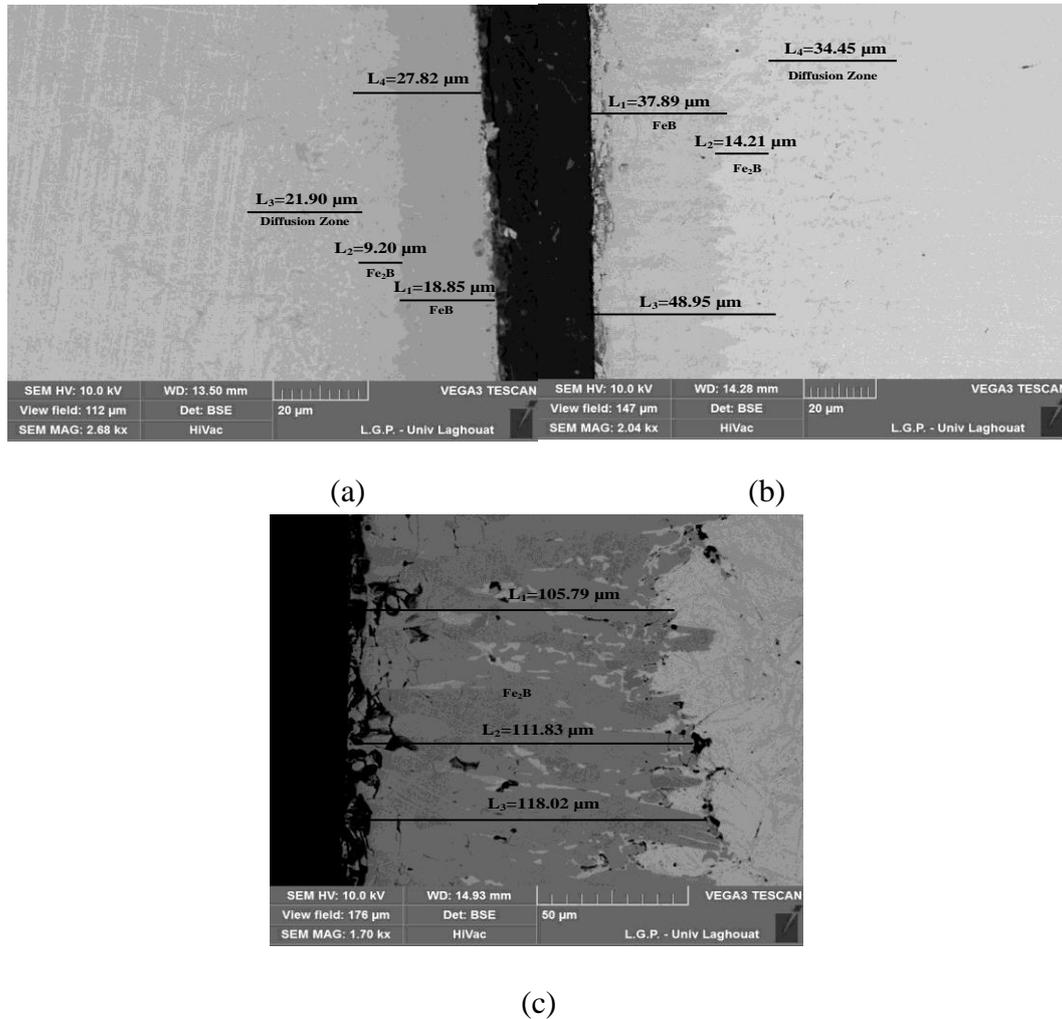
Tableau 5.5 Synthèse des moyens de caractérisation utilisés

## 5.5 Caractérisations des couches borurées

### 5.5.1 Microstructure des aciers borurés

Les observations microscopiques effectuées sur les aciers borurés 321, 431 et FDMA après 8h et 1h de traitement sont présentées sur la figure 5.4 et la (figure D) de Annexe D, respectivement. Comme c'est montré sur la figure 5.4(c), la couche de borure formée à la surface de l'échantillon FDMA présente une morphologie en dents de scie constituée principalement d'une couche riche en phase ( $Fe_2B$ ) avec une phase négligeable riche en bore

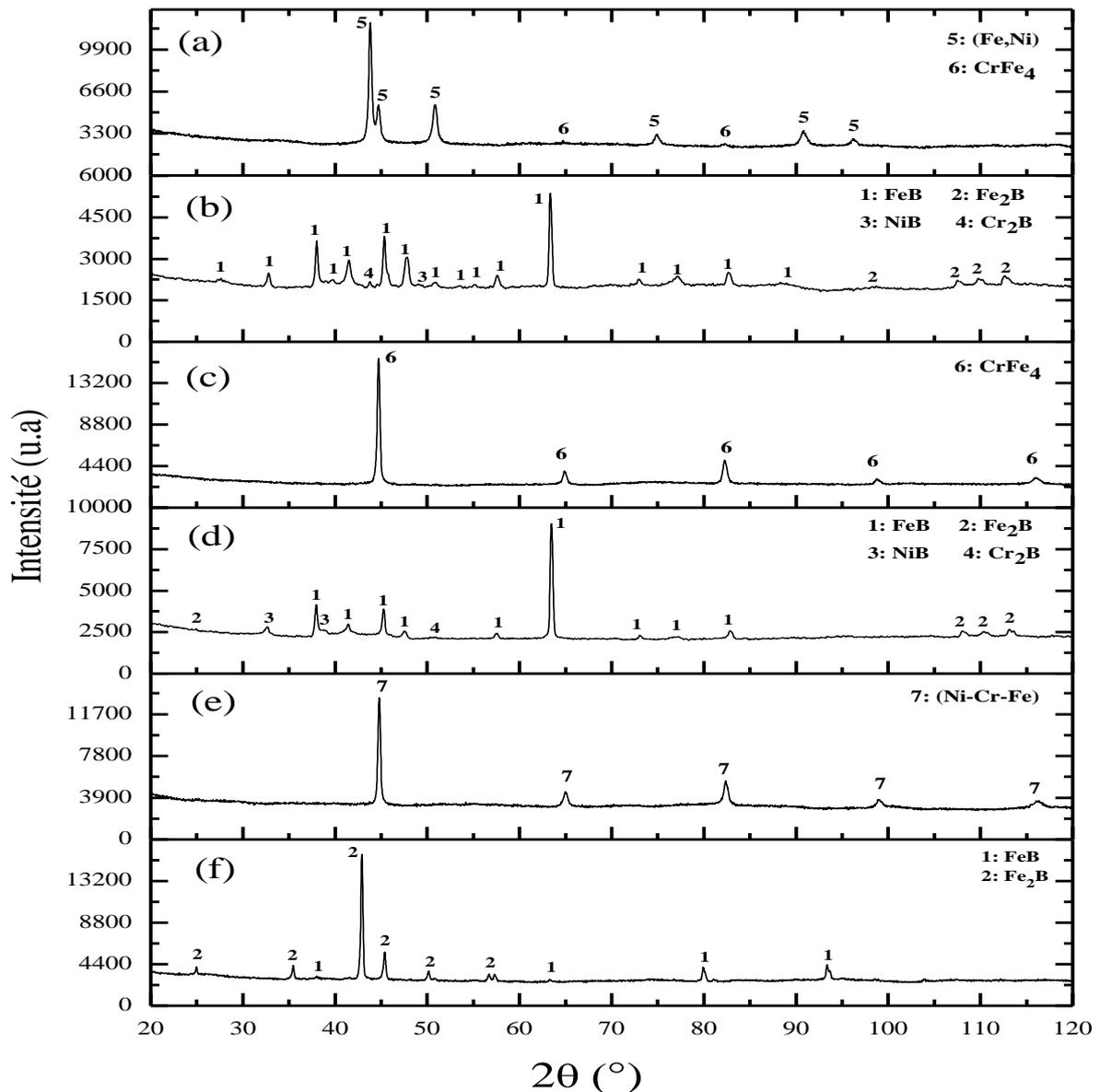
(FeB). En effet, ce résultat a été confirmé par des tests de diffraction DRX (figure 5.5 (F)), qui indiquent une présence de pics représentant la phase Fe<sub>2</sub>B. L'épaisseur de la couche FeB/Fe<sub>2</sub>B est d'environ 111±6 μm (figure 5.4 (c)). La présence de la morphologie en dents de scie dans ce cas peut être justifiée par un état amélioré de chemins de diffusion dans le réseau cristallin Fe<sub>2</sub>B [156].



**Figure 5.4 Observations au microscope électronique à balayage effectuées sur des coupes transversales des échantillons borurés après 8h de traitement: (a) 321, (b) 431 et (c) FDMA**

En ce qui concerne les substrats en acier 321 (figure 5.4 (a)) et 431 (figure 5.4 (b)), la composition structurale des couches de borure formées à leur surface est constituée à la fois de FeB et de Fe<sub>2</sub>B, atteignant une épaisseur totale d'environ 30 μm (figure 5.4 (a)) et 50 μm (figure 5.4 (c)), respectivement. La formation de la phase FeB commence à partir de la surface du substrat, tandis que la phase Fe<sub>2</sub>B apparaît dans les régions plus profondes en raison de la diminution de la concentration en bore. Les courbes de diffraction des rayons X

effectuées sur la surface des aciers borurés 321 et 431 (figures 5.5 (a) et 5.5 (b)) ont montré la présence des couches FeB-Fe<sub>2</sub>B. De plus, le chrome et le nickel réagissent avec le bore, conduisant à une phase interstitielle tels que Cr<sub>2</sub>B et des précipités tels que NiB [157]. Dans le cas des aciers borurés 321 et 431, la croissance de la couche de borure est restreinte par rapport à l'acier boruré FDMA (figure 5.4). Ceci peut s'expliquer par le fait que la diffusion du bore diminue dans les zones à forte concentration de chrome et de nickel [33, 158].



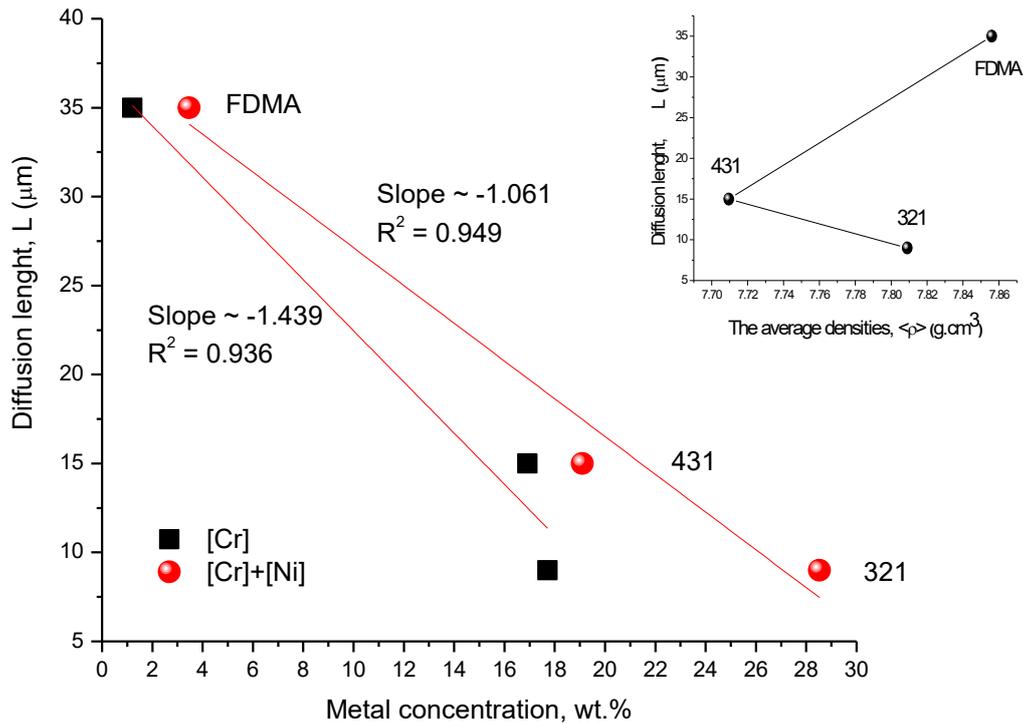
**Figure 5.5 Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à la surface des aciers non borurés et borurés: (a) acier 321, (b) acier boruré 321, (c) acier 431, (d) acier boruré 431, (e) acier FDMA, (f) acier boruré FDMA**

Pour les deux aciers borurés 321 et 431, l'épaisseur totale, notée  $L$  (m), des couches de borure s'avère inférieure à celle de l'acier boruré FDMA (figure 5.4). Ceci peut être attribué au flux de diffusion du bore qui diminue dans les zones à forte concentration de chrome et de nickel, en accord avec les travaux antérieurs [29, 158] et clairement mis en évidence par la (figure 5.6), donnant l'évolution de la longueur  $L$  en fonction de la teneur en Cr et/ou en Ni. Néanmoins, le modèle linéaire convient mieux pour la teneur totale des deux éléments (pente =  $1,061 \text{ m } \%^{-1}$ ,  $R^2 = 0,949$ ). De plus, la courbe  $L$  vs.  $\langle \rho \rangle$  (Densité moyenne) (figure 5.6 insérée) ne montre pas de relation de proportionnalité, ce qui confirme que l'épaisseur de diffusion est particulièrement liée à la teneur en chrome et en nickel. Ces résultats ont montré que la morphologie et l'épaisseur des couches de borure dépendent fortement de la composition des aciers de l'étude [159, 160].

Selon la phénoménologie, le mouvement des particules de bore, sous l'effet du traitement thermique, génère une force de friction opposée, avec un facteur de friction,  $\xi$  (kg/s), inversement proportionnel au coefficient de diffusion,  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), au moyen de l'équation d'Einstein :  $D = k_B T / \xi$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ). La manière approximative la plus simple permettant d'estimer  $\xi$  consiste à relier les forces de frottement et les forces aléatoires unidimensionnelles, données par l'équation de Langevin, calculant le déplacement carré moyen,  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ . Sous l'hypothèse de matériaux isotropes et  $\langle x^2 \rangle \approx L^2$ , les facteurs de frottement peuvent être estimés à l'aide de l'équation (7.1).

$$\xi = \frac{2k_B T}{L^2} t \quad (7.1)$$

Où  $T$  et  $t$  sont la température absolue (K) et le temps de diffusion (s), respectivement. Le facteur de friction (en  $\mu\text{kg}\cdot\text{s}$ ) de l'acier 321 riche en Cr et Ni (150,13) s'est avéré supérieur de près de 3 fois et plus de 15 fois à celui des aciers 431 riches en Cr (54,046) et FDMA (9,93), respectivement. Ce résultat est attribué au potentiel interatomique répulsif entre le Cr/Ni coexistant et les atomes de bore ( $= k \cdot z_i / r_i - r_B / i = \text{Cr, Ni}$ ;  $k = z_B e^2 / 4\pi \epsilon_0$ ).  $r$  et  $z$  représentent les rayons ioniques correspondants et les charges formelles, respectivement. En effet, les particules de chrome ( $z=+3$ ) et de nickel ( $z=+2$ ), avec des charges formelles positives, affectent la mobilité  $\mu$  ( $= \xi^{-1}$ ) des particules de bore, même à haute température, dans leur environnement immédiat, entraînant une obstruction des voies de diffusion voisines.



**Figure 5.6 Evolution de la longueur L en fonction de la teneur en Cr et/ou en Ni des aciers borurés. Figure insérée : Evolution de la longueur L en fonction de la densité moyenne**

### 5.5.2 Propriétés mécaniques

Les courbes de charge-déplacement obtenues à température ambiante avec une charge appliquée de 200 mN sont présentées sur la figure 5.7. Les essais d'indentation ont été effectués pour les trois substrats en acier non borurés (figure 5.7 (a)) et borurés 5.7 (b)). Comme le montre la (figure 5.7 (a)), une courbe typique d'indentation a été obtenue pour tous les substrats en acier. Par rapport aux substrats 321 et FDMA, le substrat 431 présente des valeurs plus élevées en termes de déplacement de pénétration (1960 nm) et de profondeur d'indentation résiduelle (1850 nm). Cela a montré que le substrat en acier 431 est plus ductile et plus susceptible à subir une déformation plastique importante. Ceci peut être expliqué par la composition chimique de ce dernier matériau. En effet, le carbone et le manganèse sont les composants les plus importants susceptibles d'affecter la fragilité ou la ductilité des matériaux à base d'acier. Le traitement thermique peut également affecter la ductilité des aciers en termes de cycles thermiques auxquels ils ont été soumis.

On peut également voir sur la figure 5.7(b) que la même tendance de courbe de charge-déplacement a été observée pour les substrats borurés 321 et 431. Les courbes

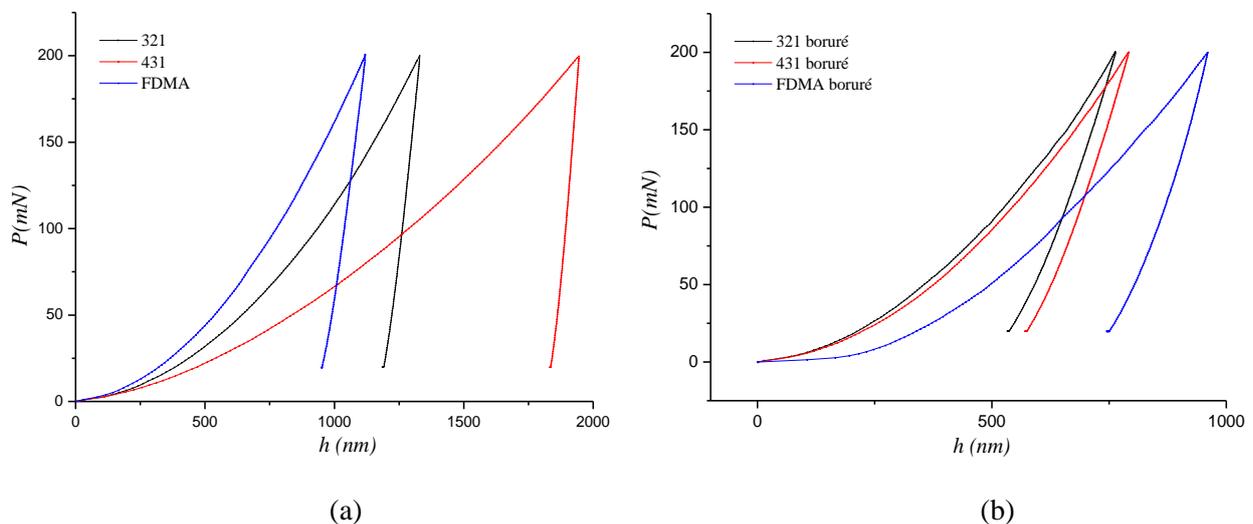
obtenues pour le FDMA boruré ont montré une tendance similaire mais avec un déplacement maximal et une profondeur d'indentation résiduelle plus élevés atteignant 940 et 790 nm, respectivement. Bien que les tests d'indentation aient été effectués sur des sections transversales des couches de borure obtenues, les courbes de nanoindentation ont montré que les propriétés des couches de borure dépendent de la nature ou des propriétés du métal de base. Ceci peut être justifié par le fait que les atomes de bore diffusent différemment à travers la surface des échantillons avec une profondeur excédant 100  $\mu\text{m}$  dans le cas des échantillons borurés FDMA (figure 5.4(c)). Cela pourrait favoriser la formation de couches de diffusion en  $\text{Fe}_2\text{B}$  qui sont plus ductiles que les couches en  $\text{FeB}$  [4]. En outre, la morphologie en dents de scie de la phase de diffusion en raison de l'existence des directions préférentielles de diffusion, peut améliorer la qualité de l'interface entre le matériau en acier de base et la couche de borure. En conséquence, le comportement mécanique des couches de borure des échantillons FDMA est trouvé devenu proche de celui de l'acier non boruré FDMA.

Pour obtenir des informations plus précises sur le comportement mécanique des couches de borure et des aciers de base, une comparaison de leurs propriétés mécaniques est illustrée sur la figure 5.8. La figure 5.8 (a) montre le module de Young des aciers borurés et non borurés. La détermination de module de Young des matériaux étudiés est l'un des paramètres les plus importants pour étudier leurs performances mécaniques [161–164]. Il convient de noter que, pour déterminer les propriétés mécaniques de l'indentation, nous avons utilisé la méthodologie d'Oliver et Pharr [165]. Lee et al. [166] ont également proposé un algorithme pour l'évaluation des propriétés de traction à partir de la technique d'indentation instrumentée. Tout d'abord, nous remarquons dans la figure 5.8 (a) que les trois matériaux de base présentent des modules d'élasticité presque identiques avec une valeur légèrement inférieure pour l'acier 431. La même remarque reste valable pour les trois couches de borure. D'autre part, le module de Young des couches de borure sont trouvés largement plus élevés que ceux des aciers non borurés (environ 52%). En effet, le module d'élasticité des aciers de base varie légèrement autour de 230 GPa par rapport à 350 GPa pour les couches de borure.

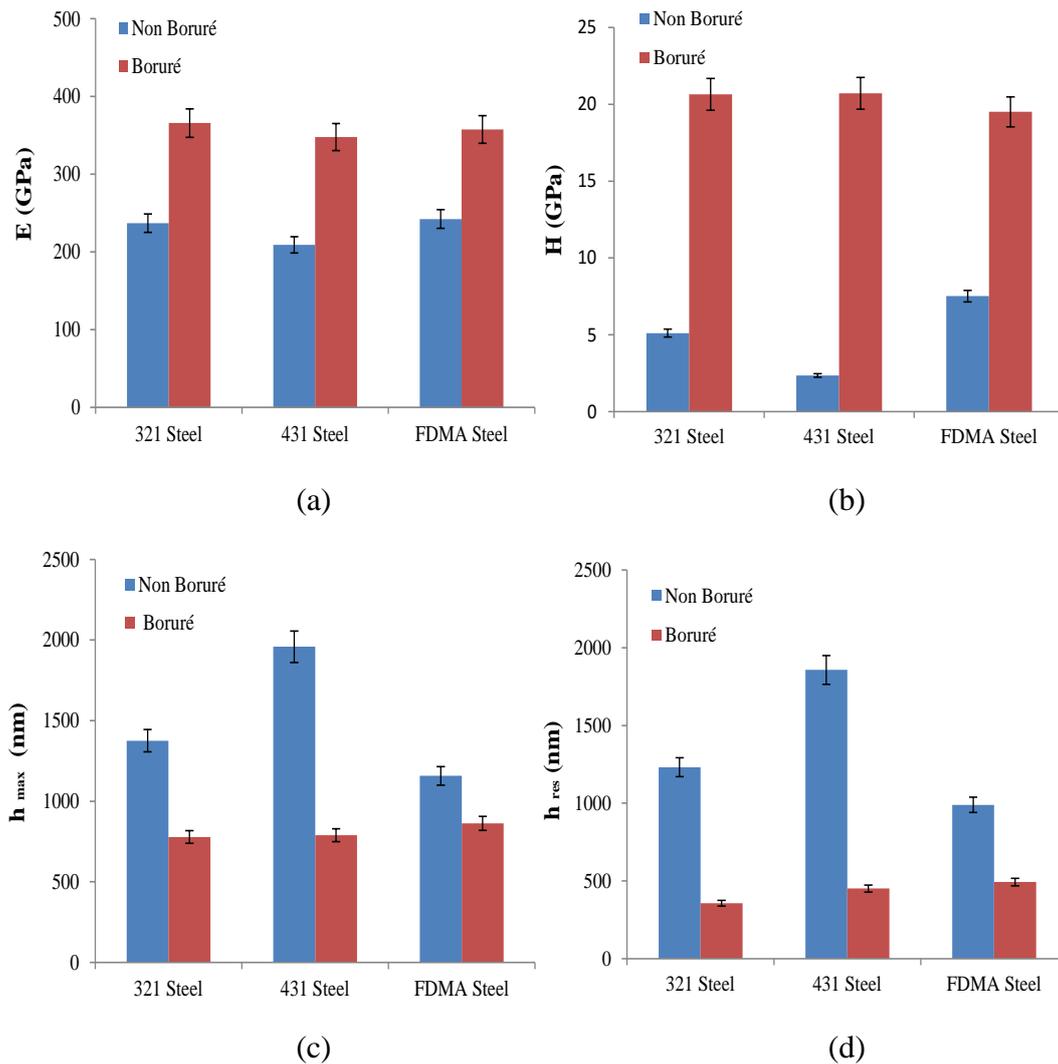
Suite aux mesures de la dureté (figure 5.8 (b)), la valeur du substrat 431 est d'environ 2 GPa, ce qui représente une différence supérieure à 50% et 70% par rapport aux valeurs de dureté des substrats 321 et FDMA, respectivement. La dureté des trois couches de borure

tourne autour de 20 GPa et se révèle être 2 à 9 fois plus grande que celle des substrats en aciers non borurés.

De plus, nous illustrons sur les figures 5.8 (c) et 5.8 (d) la profondeur maximale de pénétration ( $h_{max}$ ) et la profondeur résiduelle après déchargement ( $h_{res}$ ) des matériaux étudiés, respectivement. Contrairement à la dureté et au module de Young, les valeurs  $h_{max}$  et  $h_{res}$  des couches de borure diminuent par rapport à celles obtenues pour les matériaux de base. La réduction la plus significative de la déformation a été obtenue dans le cas des échantillons borurés 431 avec une diminution d'environ 60% et 75% pour  $h_{max}$  et  $h_{res}$ , respectivement, par rapport aux substrats non traités. De plus, le substrat en acier 431 s'avère nettement plus ductile par rapport aux deux autres matériaux à base d'acier (figures 5.8 (c) et 5.8 (d)) mais moins rigide et moins dures (figures 5.8 (a) et 5.8 (b)). Pour les couches de borure, le FDMA boruré se révèle être environ 10% plus ductile que les couches de borure des aciers 431 et 321 avec approximativement les mêmes module de Young et dureté. Par conséquent, l'acier boruré FDMA semble plus adapté pour être utilisé pour les structures nécessitant rigidité, dureté et ductilité.



**Figure 5.7** Courbes charge-déplacement des: (a) substrats en acier de base et (b) couches de borure



**Figure 5.8 Propriétés mécaniques des aciers non borurés et borurés. (a) module de Young, (b) dureté, (c) profondeur maximal d'indentation et (d) profondeur d'indentation résiduelle**

## 5.6 Conclusion

La première partie de ce chapitre a porté sur la description des différentes procédés expérimentaux mis en œuvre pour la boruration des aciers. La seconde partie a été consacrée à la caractérisation métallurgique, mécanique et tribocorrosive des aciers 321, 431 et FDMA.

Les tests de nanoindentation ont révélé que le substrat en acier 431 est plus ductile et plus susceptible de subir une déformation plastique importante, mais avec des valeurs de module d'élasticité et de dureté inférieures à celles des autres aciers alliés. En outre, la dureté et le module de Young des couches superficielles de borure se sont révélés largement

supérieurs à ceux des matériaux de base. Pour les couches de borure, le substrat FDMA s'est révélé plus ductile que les couches de borure 431 et 321, avec quasiment le même module de Young et la même dureté. Par conséquent, les aciers borurés FDMA peuvent être choisis pour être utilisés dans les structures nécessitant rigidité, dureté et ductilité.

## *Chapitre 06*

# *Analyse du comportement en nano- fluage et tribologique des aciers borurés et non borurés*

### 6.1 Introduction

L'étude du comportement en fluage est nécessaire pour le choix de matériaux amenés à résister à des conditions extrêmes de température et de pression. Toutefois, malgré les différentes méthodes d'extrapolation des données qu'offre cet essai pour réduire le temps d'essai, elle reste tout de même consommatrice du temps. Pour réduire cette durée d'essais à quelques minutes, nous proposons d'utiliser l'indentation instrumentée, qui est une technique connue principalement pour déterminer la dureté et le module d'élasticité. En effet, vu les nombreuses possibilités de chargement et d'asservissement, cette technique permet aussi bien d'étudier le comportement au fluage en étudiant la variation de la profondeur en fonction du temps à une charge d'indentation constante.

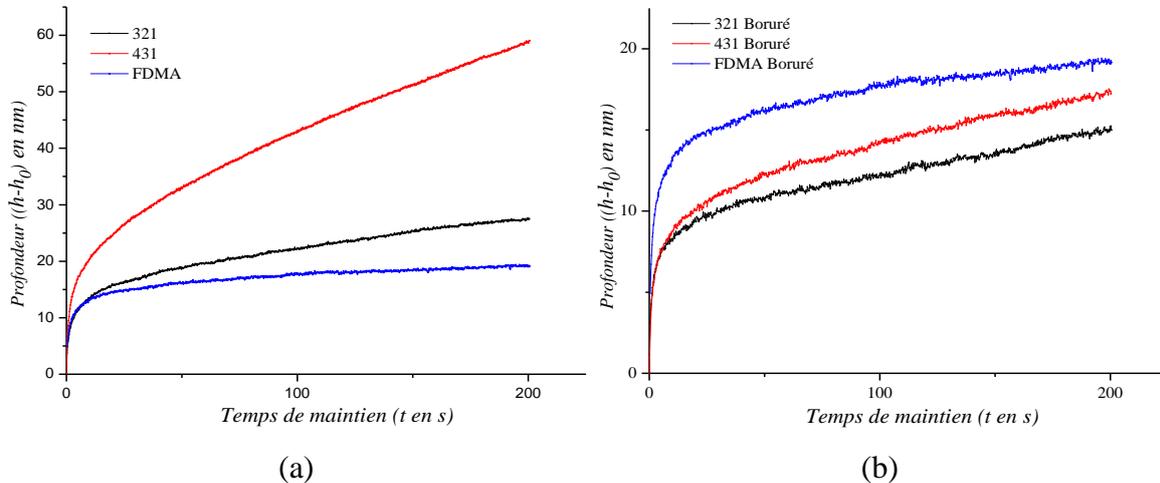
### 6.2 Processus de fluage par nanoindentation

La figure 6.1 montre les courbes moyennes de déplacement en fonction du temps de maintien du test de fluage avec une vitesse d'approche de  $10 \text{ nms}^{-1}$  et une charge de maintien de 200 mN. Le fluage par nanoindentation ne montre que deux phases. La phase tertiaire ne se produit pas dans la région de compression sous l'effet de pénétration [162].

Ces résultats montrent qu'il existe une différence significative du comportement en fluage par indentation et par traction. En effet, les courbes de fluage en traction se caractérisent par une phase secondaire de fluage suivie par une phase tertiaire, qui est absente dans le cas de fluage par indentation [163]. En outre, il semble que la profondeur de l'indentation augmente progressivement en fonction du temps de fluage, atteignant à la fin sa valeur maximale qui est plus prononcée, en particulier dans le cas des aciers borurés (figure 6.1). En parallèle, la pente de la courbe d'indentation diminue pendant la phase primaire de fluage et converge finalement vers une valeur constante caractéristique de la phase secondaire. Le comportement en fluage en régime permanent dans le cas des substrats non borurés (figure 6.1) n'est pas totalement établi en raison probablement de leur grande ductilité.

La figure 6.1 montre également que les substrats en acier présentent des propriétés dépendantes du temps (viscoélasticité) en se déformant continuellement sous la charge de fluage appliquée pour atteindre un déplacement en fluage qui peut dépasser 55 nm dans le cas du substrat en acier 431. De plus, le déplacement en fluage observé pour le substrat en acier 431 dépasse ceux des substrats FDMA (40 nm) et 321 (25 nm). L'acier 431 présente la plus grande profondeur de fluage, probablement à cause de sa ductilité élevée et de sa faible

rigidité et dureté. Par rapport aux substrats en acier, les couches de borure présentent des déplacements en fluage plus faibles (environ 15 nm) en raison de leur rigidité et dureté plus élevées et, conjointement, avec leur faible ductilité.



**Figure 6.1** Variation de la profondeur d'indentation en fonction du temps de maintien pour: (a) les aciers non borurés et (b) les aciers borurés

### 6.3 Modélisation de fluage par nanoindentation

Dans la littérature, deux approches analytiques sont proposées pour étudier le comportement en fluage par indentation. Ces approches peuvent être utilisées pour modéliser et prédire mathématiquement la variation de déplacement en fonction du temps. La première approche consiste à décrire le comportement en fluage au moyen de lois phénoménologiques ou descriptives généralement décrites par des lois polynomiales ou de puissance [22-24, 169]. La seconde approche est basée sur des modèles rhéologiques associant des amortisseurs et des ressorts en série, en parallèle ou combinés (modèles Maxwell, Kelvin-Voigt ou Kelvin-Voigt-Maxwell) [23, 25, 26, 165]. Dans ce que suit, on discute l'aptitude de quatre modèles phénoménologiques à décrire les courbes de fluage par indentation en analysant les paramètres d'ajustement. Nous ne considérons pas dans ce travail d'autres lois rhéologiques car elles sont plus appropriées pour décrire le phénomène de fluage à long terme [27]. Les modèles phénoménologiques considérés dans cette section sont: le modèle de Mahmudi et al [22], le modèle de Beake [28], le modèle de Choi et al [164] et le modèle de Chinh et Szommer [24].

### 6.3.1 Modèle de Mahmudi et al [22]

Pour exprimer la profondeur d'indentation en fonction du temps et de la charge d'indentation, Mahmudi et al. ont proposé l'expression suivante:

$$h(t) = h_0 + kt^{\frac{1}{2m+1}} \quad (6.1)$$

Où  $h_0$  est la profondeur de pénétration atteinte au début de la zone de chargement,  $k$  est une constante qui dépend du matériau et  $m$  est un paramètre qui représente l'état stable d'équilibre.

### 6.3.2 Le modèle de Beake [28]

Le modèle de Beake est basé sur la fonction logarithmique suivante:

$$\frac{h(t)}{h_0} = \frac{D}{h_0} \ln\left(\frac{t}{\mu} + 1\right) \quad (6.2)$$

Le rapport  $D/h_0$  représente la sensibilité à la vitesse de déformation et  $\mu$  est un paramètre d'ajustement temporel.

### 6.3.3 Modèle de Choi et al [164]

Choi et al ont montré que les courbes de déplacement par fluage peuvent être prédites à l'aide de l'équation empirique suivante:

$$h(t) = h_0 + At^p + Bt \quad (6.3)$$

Où  $h_0$  est la profondeur de pénétration atteinte au début de la partie de chargement.  $A$ ,  $B$  et  $p$  sont des paramètres d'ajustement qui dépendent du matériau.

### 6.3.4 Modèle de Chinh et Szommer [24]

Pour prédire le comportement en fluage par nanoindentation, Chinh et Szommer suggèrent d'appliquer la relation suivante liant la profondeur de pénétration et le temps de maintien en fluage.

$$h(t) = Q(t - t_c)^{\frac{m}{2}} \quad (6.4)$$

$Q$ ,  $t_c$  sont des constantes d'ajustement et représentent la sensibilité à la vitesse de déformation. Il est important de noter que le paramètre  $t_c$  peut prendre des valeurs négatives pour les matériaux ayant une faible ductilité [23].

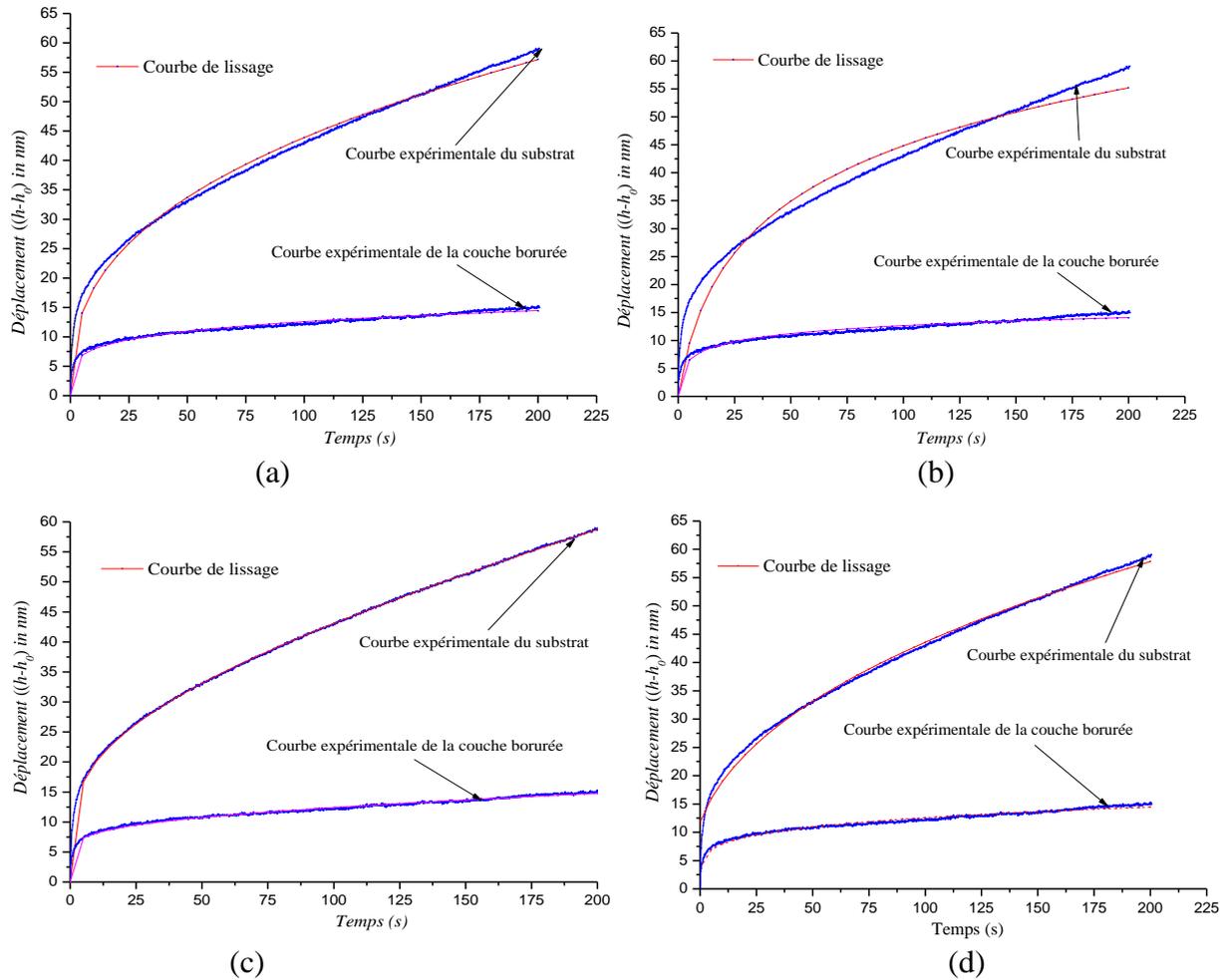
Afin d'analyser la validité de tous les modèles présentés précédemment et leur aptitude à décrire de manière adéquate l'évolution du déplacement de l'indenteur en fonction du temps de maintien, le comportement en fluage des matériaux borurés et non borurés a été étudié au moyen des quatre modèles considérés. Les figures 6.2, 6.3 et 6.4 présentent une comparaison entre les courbes expérimentales et analytiques de déplacement de fluage des substrats

## **Chapitre 6 Analyse du comportement en nano-fluage et tribologique des aciers borurés et non borurés**

---

borurés et non borurés. Les paramètres d'ajustement des modèles proposés sont résumés dans le tableau 6.1. Il convient de noter que pour la détermination des paramètres d'ajustement des modèles considérés, un algorithme d'optimisation basé sur la méthode de Nelder et Mead [166] a été développé pour minimiser l'erreur quadratique  $q$  entre la solution analytique et les courbes expérimentales de fluage.

Comme le montrent les figures 6.2 à 6.4, les modèles de Mahmudi et al. [22], Beake [28] et Chinh et Szommer [24] ne décrivent pas correctement la variation des déformations d'indentation, en particulier dans le cas de substrats non traités avec une erreur quadratique atteignant respectivement  $1000 \text{ nm}^2$ ,  $6000 \text{ nm}^2$  et  $800 \text{ nm}^2$  (tableau 6.1). En revanche, le modèle de Choi et al [164] permet de prédire de manière adéquate les courbes de fluage par indentation de tous les matériaux étudiés avec des erreurs quadratiques ne dépassant pas  $100 \text{ nm}^2$  (tableau 6.1). Ceci s'explique par le fait que ce modèle est basé sur trois paramètres d'ajustement comparativement aux modèles de Mahmudi et al [22] et Beake [28] (deux paramètres). Sur la base de ces résultats, le modèle de Choi et al [164] est celui qui semble le plus approprié pour décrire le comportement en fluage par nanoindentation des substrats borurés et non borurés.



**Figure 6.2. Variation de la profondeur d'indentation en fonction du temps de maintien pour l'acier 321 boruré et non boruré, et application des différents modèles pour décrire les courbes de fluage: (a) Mahmudiet al. [22], (b) Beake[28], (c) Choi et al. [164] and (d) Chinh et Szommer [24]**

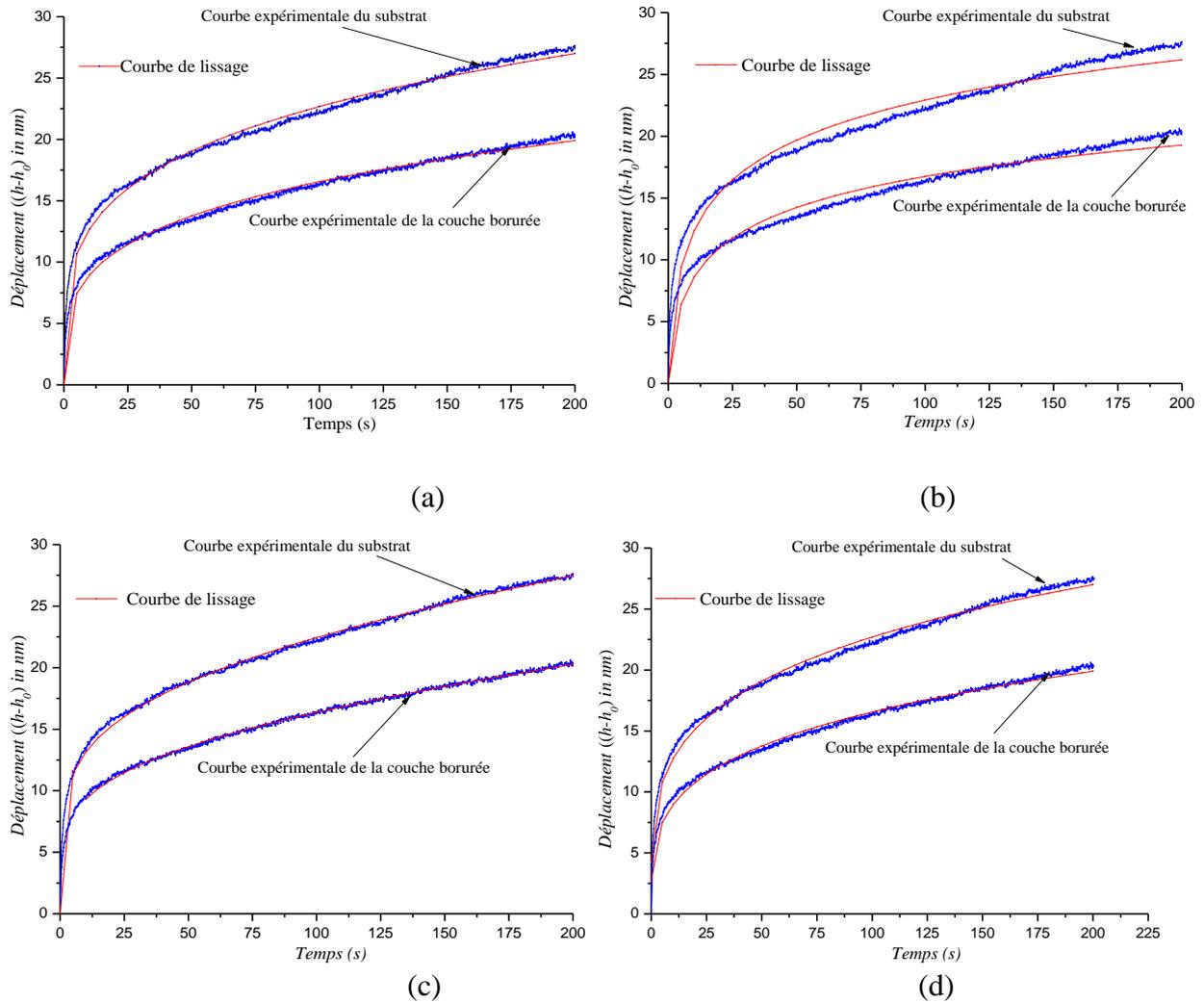
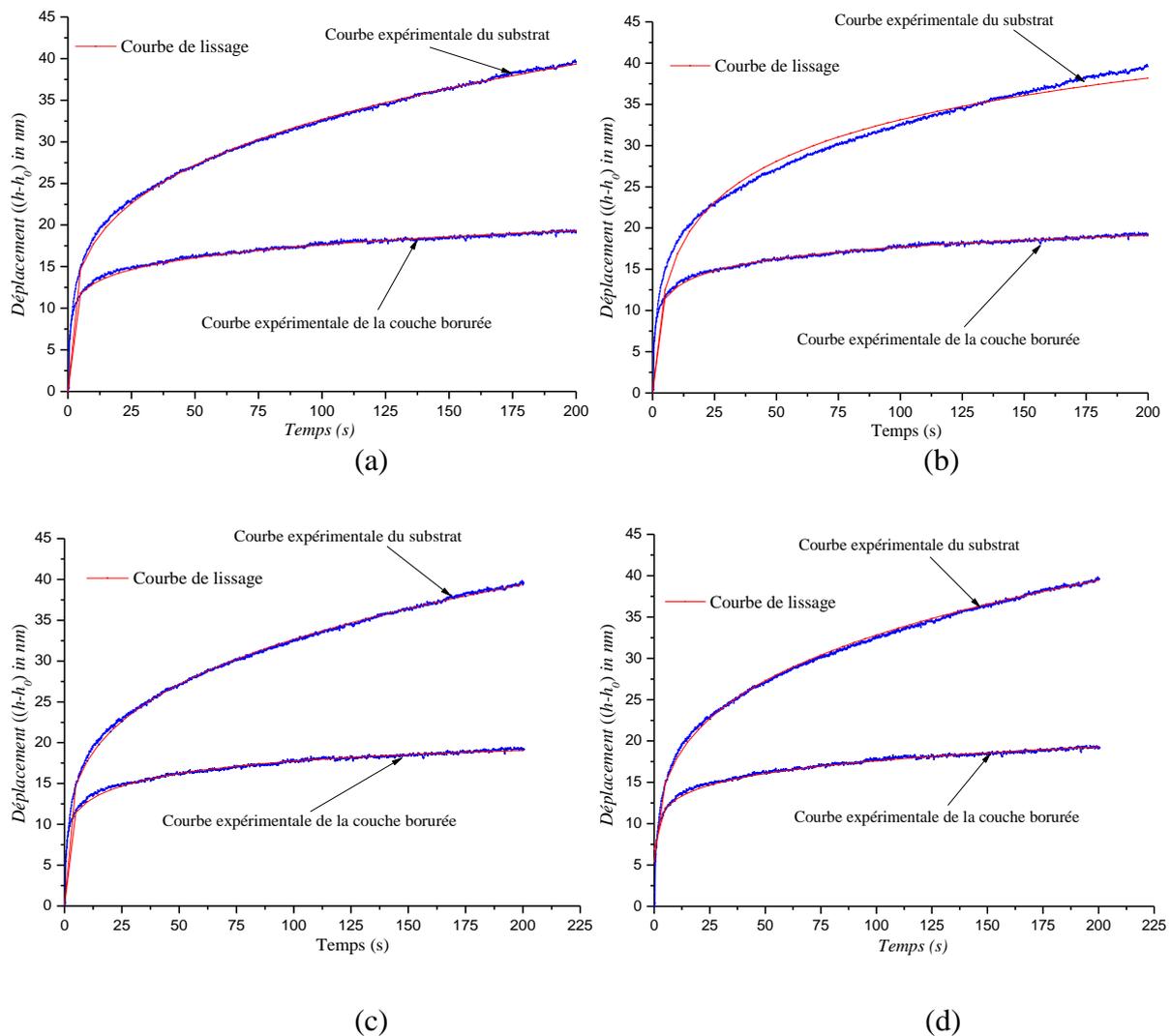


Figure 6.3. Variation de la profondeur d'indentation en fonction du temps de maintien pour l'acier 431 boruré et non boruré, et application des différents modèles pour décrire les courbes de fluage: (a) Mahmudiet al. [22], (b) Beake[28], (c) Choi et al. [164] and (d) Chinh et Szommer [24]



**Figure 6.4. Variation de la profondeur d'indentation en fonction du temps de maintien pour l'acier FDMA boruré et non boruré, et application des différents modèles pour décrire les courbes de fluage: (a) Mahmudi *et al.* [22], (b) Beake[28], (c) Choi *et al.* [164] and (d) Chinh et Szommer [24]**

Matériaux	Modèles de fluage				
	Mahmudiet <i>al.</i> [22]	Beake [28]	Choi <i>et al.</i> [164]	Chinh et Szommer [24]	
321	Non boruré	$k=7.49\pm 0.08$ $m=0.81\pm 0.00$ $q=1174\pm 117$	$D=15.25\pm 0.31$ $\mu=5.87\pm 0.08$ $q=6090\pm 148$	$A=11.15\pm 0.16$ $P=0.23\pm 0.01$ $B=0.10\pm 0.00$ $q=62.75\pm 2.11$	$Q=5.90\pm 0.21$ $tc=-5.32\pm 0.57$ $m=0.85\pm 0.00$ $q=803.89\pm 90$
	Boruré	$k=5.34\pm 0.36$ $m=1.68\pm 0.30$ $q=130\pm 26$	$D=3.19\pm 1.11$ $\mu=0.63\pm 0.10$ $q=431\pm 20$	$A=6.73\pm 0.47$ $P=0.2\pm 0.02$ $B=0.02\pm 0.00$ $q=67.99\pm 9.07$	$Q=5.36\pm 0.39$ $tc=-0.21\pm 0.00$ $m=0.40\pm 0.06$ $q=126.56\pm 23.00$
431	Non boruré	$k=7.92\pm 0.71$ $m=1.62\pm 0.12$ $q=108.40\pm 11$	$D=4.63\pm 0.61$ $\mu=0.62\pm 0.15$ $q=505\pm 170$	$A=8.09\pm 0.38$ $P=0.22\pm 0.01$ $B=0.01\pm 0.01$ $q=74.57\pm 11$	$Q=7.87\pm 0.61$ $tc=-0.10\pm 0.01$ $m=0.47\pm 0.02$ $q=98.04\pm 14$
	Boruré	$k=3.13\pm 0.36$ $m=0.66\pm 0.27$ $q=309.55\pm 21$	$D=5.28\pm 0.53$ $\mu=1.61\pm 0.15$ $q=67.36\pm 12$	$A=6.69\pm 0.51$ $P=0.17\pm 0.07$ $B=0.01\pm 0.00$ $q=36.83\pm 1.30$	$Q=5.31\pm 0.55$ $tc=-0.10\pm 0.00$ $m=0.47\pm 0.03$ $q=63.75\pm 11$
FDMA	Non boruré	$k=9.71\pm 0.12$ $m=3.15\pm 0.07$ $q=95.76\pm 4.00$	$D=2.19\pm 0.07$ $\mu=0.02\pm 0.00$ $q=30.98\pm 4$	$A=9.11\pm 0.17$ $P=0.18\pm 0.00$ $B=0.01\pm 0.00$ $q=72.62\pm 5.00$	$Q=9.75\pm 0.11$ $tc=-0.08\pm 0.01$ $m=0.27\pm 0.01$ $q=101.93\pm 3.80$
	Boruré	$k=10.34\pm 0.53$ $m=1.59\pm 0.36$ $q=321.10\pm 46$	$D=7\pm 1.75$ $\mu=0.96\pm 0.5$ $q=915.04\pm 100$	$A=9.73\pm 0.15$ $P=0.23\pm 0.01$ $B=0.01\pm 0.00$ $q=99,22\pm 13$	$Q=10.49\pm 0.56$ $tc=-0.27\pm 0.03$ $m=0.46\pm 0.07$ $q=136.74\pm 2.07$

Tableau 6.1 Paramètres d'ajustement des quatre modèles analytiques considérés

### 6.4 Analyse de fluage par nanoindentation

Dans la section précédente, nous avons constaté que le modèle de Choi et al [164], dont les paramètres d'ajustement sont résumés dans le tableau 6.1, est plus satisfaisant pour décrire le comportement en fluage des matériaux étudiés. En ce qui concerne les aciers de base, le substrat en acier 431 présente les paramètres d'ajustement les plus élevés, c'est-à-dire  $A$ ,  $B$  et  $p$  ce qui induit ainsi une profondeur et une vitesse de déformation d'indentation plus élevées. Ce résultat est vérifié par le fait que la vitesse de déformation peut être déterminée à partir de l'application du modèle de Choi et al. [164], comme suit [23]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} (Apt^{p-1} + B) \quad (6.5)$$

Où  $h$  est la profondeur de fluage.

Ayant la vitesse de déformation d'indentation la plus élevée et, conjointement, la ductilité la plus élevée, le substrat en acier 431 peut être qualifié par le moins résistant au fluage parmi les autres substrats en acier allié.

D'autre part, les aciers borurés présentent des paramètres d'indentation plus faibles en comparaison avec les matériaux de base (tableau 6.1), induisant par conséquent une plus grande résistance au fluage par indentation. L'unique exception concerne en particulier les échantillons FDMA non traités avec des valeurs des paramètres de lissage très proches de celles des échantillons traités FDMA (tableau 6.1). Cela peut être expliqué par leurs ductilités très proches (figures 5.8 (a)) en raison probablement de la morphologie de diffusion en dents de scie des atomes de bore (figure 5.3 (c)).

Afin de mieux analyser le comportement en fluage des matériaux de l'étude et de les classer en fonction de leur sensibilité au fluage par indentation, nous nous sommes proposé d'avoir plus d'informations sur le phénomène de fluage en calculant l'exposant de contrainte et l'indice SRS (la sensibilité à la vitesse de déformation) de chaque matériau. L'exposant de contrainte est obtenu en traçant le taux de déformation en fonction de la dureté dans le système de coordonnées logarithmique selon la relation suivante [23]:

$$\dot{\epsilon} = A' \sigma^n \quad (6.6)$$

Où  $A'$  et  $n$  sont des paramètres de lissage.  $n$  représente l'exposant de contrainte. Il est important de noter que la dureté  $H$  est proportionnelle aux contraintes selon l'équation suivante [16]:

$$\sigma = \frac{H}{c} = \frac{P}{ch^2} \quad (6.7)$$

Où  $P$  et  $h$  sont la charge d'indentation et la profondeur de pénétration, respectivement.. La contrainte d'indentation est calculée à l'aide de l'équation suivante:

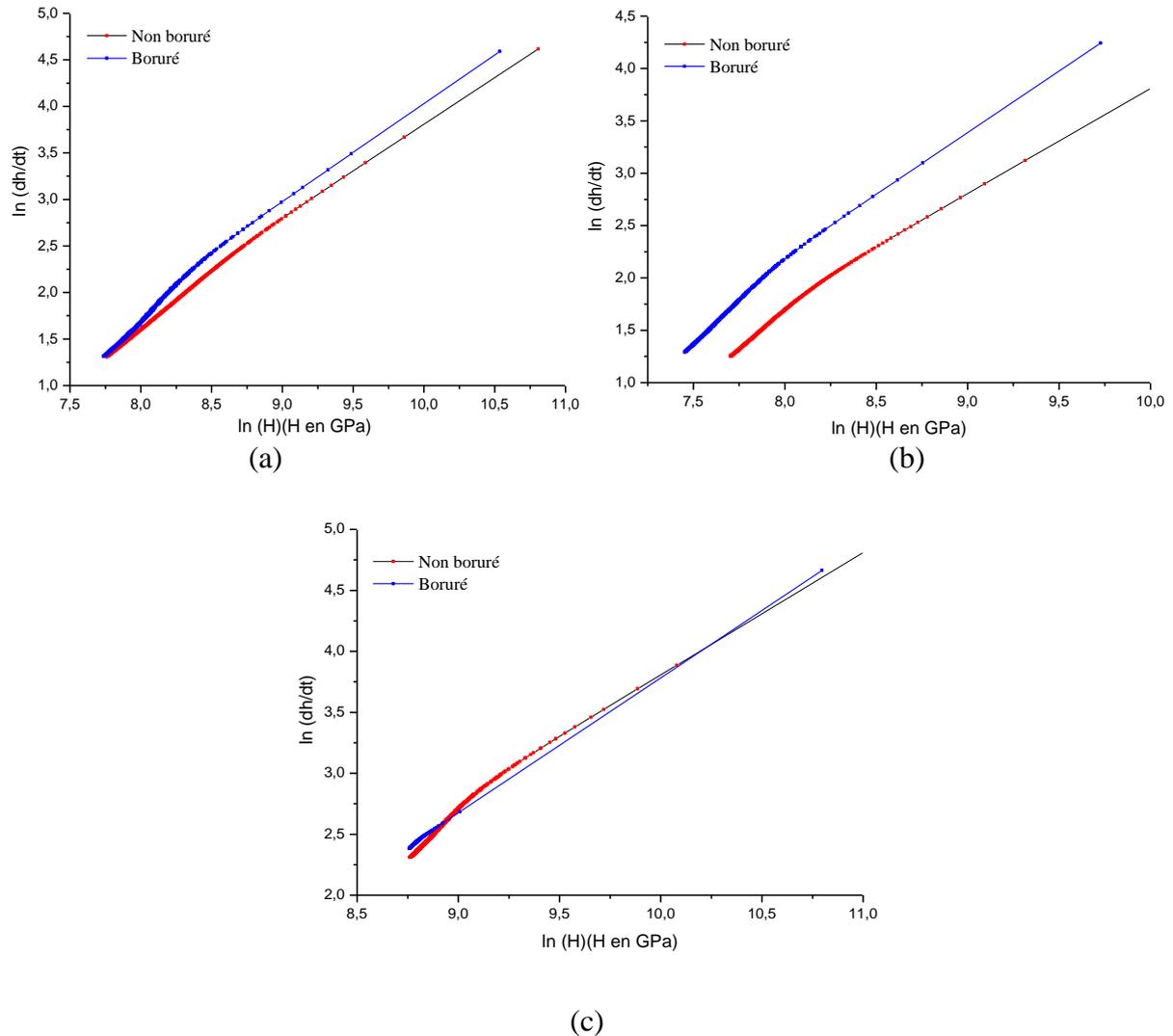
$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (6.8)$$

Où le déplacement d'indentation de fluage  $h(t)$  est déterminé à partir de l'application du modèle de Choi et al. [164] conduisant finalement à l'équation (6.5).

La figure 6.5 présente l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la dureté des matériaux étudiés dans un système de coordonnées logarithmique. Le comportement non linéaire en fluage devient approximativement linéaire avec une pente initiale indiquant l'exposant de contrainte  $n$  (figure 6.5). Le tableau 6.2 résume les valeurs des exposants de contrainte et les indices SRS obtenus pour tous les matériaux étudiés. L'indice SRS peut être calculé comme étant l'inverse de l'exposant de contrainte  $n$  ( $1/n$ ) [22]. Il convient de noter que les valeurs de l'exposant de contrainte obtenues pour les matériaux borurés sont proches de 1. Pour les substrats borurés, on remarque qu'en comparaison avec ceux non borurés, l'exposant de contrainte augmente d'environ 12% et 18%, notamment pour les aciers 321 et 431, respectivement. En outre, selon le comportement en fluage décrit par une loi de puissance, une diminution de la valeur de l'exposant de contrainte entraîne une augmentation du taux de fluage en raison d'une diminution de la limite d'élasticité [22]. Des valeurs plus faibles de l'indice SRS, qui équivaut aux valeurs des exposants de contrainte les plus élevées (tableau 6.2), confirment que le fluage par indentation se produit moins facilement et plus lentement dans le cas des aciers borurés.

Les valeurs d'exposant de contrainte obtenues sont comparables à ceux rapportés dans la littérature [22, 164, 168, 169]. Par exemple, Choi et al. [164] ont montré que, pour des tests de fluage par l'indentation réalisés sur des matériaux à base de nickel nanocristallin, l'exposant de contrainte de fluage est d'environ 1,02. Basé sur des tests de fluage par traction uniaxiale réalisés sur des matériaux nanocristallins à température ambiante, Wang et al [168] ont rapporté des valeurs d'exposant de contrainte d'environ 1,18 et 2 pour des tailles de grains de 6 nm et 20 nm, respectivement, alors que Yin et al. [169] ont trouvé un exposant de contrainte de 1,1 pour une taille de grains de 30 nm. Le comportement en fluage de leurs matériaux étudiés a été établi par des essais d'indentation Vickers à température ambiante. Dans l'ensemble, il est difficile de faire une comparaison objective avec ces résultats car plusieurs paramètres peuvent conduire à une variation des valeurs d'exposant de contrainte telles que le type du matériau étudié, les conditions de déroulement des tests de fluage, la forme du pénétrateur (Berkovich, Vickers) et la vitesse de déformation.

## Chapitre 6 Analyse du comportement en nano-fluage et tribologique des aciers borurés et non borurés



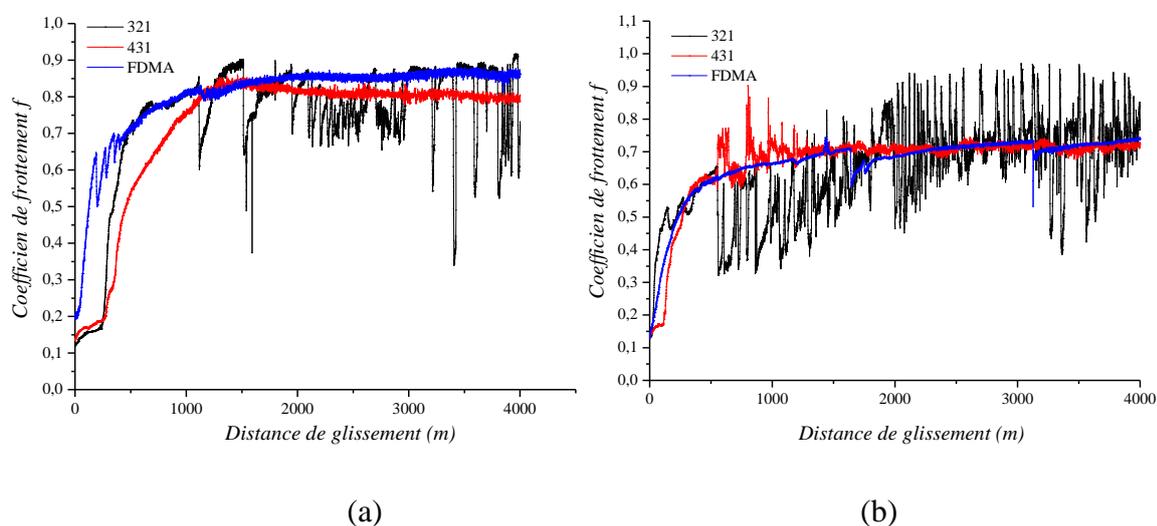
**Figure 6.5** Vitesse de déformation en fonction de la dureté dans un système de coordonnées logarithmique pour les aciers non borurés et borurés : (a) 321, (b) 431 et (c) FDMA

	Non borurés		Borurés	
	Exposants de contrainte( $n$ )	indice SRS ( $1/n$ )	Exposants de contrainte( $n$ )	indice SRS ( $1/n$ )
<b>321</b>	1.16±0.10	0.86±0.07	1.30±0.12	0.77±0.07
<b>431</b>	1.12±0.08	0.89±0.06	1.32±0.16	0.76±0.09
<b>FDMA</b>	1.20±0.06	0.83±0.04	1.18±0.09	0.85±0.06

**Tableau 6.2** Valeurs des exposants de contrainte et des indices de sensibilité à la vitesse de déformation (SRS) obtenues pour les aciers non borurés et borurés

### 6.5 Caractérisation d'usure et de frottement

La figure 6.6 indique la variation du coefficient de frottement (COF) des trois échantillons borurés en fonction de la distance de glissement. On remarque tout d'abord que le COF des aciers borurés est faible. Il augmente considérablement avec la distance de glissement, puis ralentit avant d'atteindre une valeur relativement stable au bout de 1000 m environ. La (figure 6.6) a montré la variation du COF des échantillons borurés sous une charge appliquée de 3N. Il s'avère que le COF des échantillons borurés 321 et FDMA converge approximativement aux mêmes valeurs (0,85) tandis que la valeur la plus basse (0,78) a été obtenue pour les échantillons borurés 431. On peut également observer des fluctuations dans le cas de l'acier boruré 321. Cela peut correspondre à un enlèvement accéléré de matière au niveau de la région de contact [34]. De plus, selon la (figure 6.6 b), le COF diminue au fur et à mesure que la charge appliquée augmente, atteignant respectivement 0,74, 0,72 et 0,70 pour les aciers borurés 321, FDMA et 431. La diminution des valeurs de COF induite par l'application d'une pression de contact plus élevée peut être expliquée par l'augmentation de la surface de contact et la faible rugosité de la surface [157]. Cela pourrait induire plus de points de contact et une faible résistance au cisaillement [158].

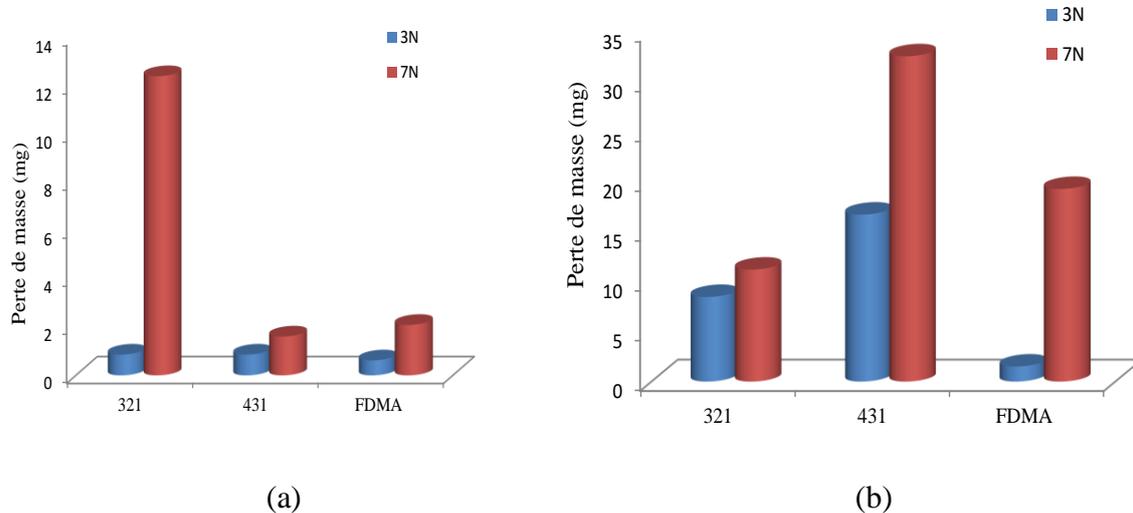


**Figure 6.6 Evolution du coefficient de frottement des aciers borurés 321, 431, FDMA à : (a) 3N et (b) 7N après une distance de glissement de 4000 m**

La figure 6.7 décrit les mesures de perte de masse des aciers examinés. Il ressort de la figure 6.7a que l'acier boruré 431 présente une perte de masse nettement inférieure à celle des autres aciers borurés soumis à une charge normale de 7 N et à une distance de glissement de

## Chapitre 6 Analyse du comportement en nano-fluage et tribologique des aciers borurés et non borurés

6000 m. Toutefois, comme prévu, les aciers de base présentent une perte de masse remarquablement supérieure à celle des matériaux borurés (figure 6.7b).



**Figure 6.7 (a) Evolution des pertes de masse de tous les aciers borurés à 3N et 7N après une distance de glissement de 6000 m. b) Évolution des pertes de masse de tous les aciers non borurés à 3 N et 7 N après une distance de glissement de 500 m**

La dureté élevée des matériaux borurés est l'une des causes remarquables de sa faible perte de masse [170, 171]. De plus, la réaction de l'oxygène avec le borure de fer dans les couches de borure peut entraîner la création d'un effet lubrifiant [157]. Pour confirmer ces résultats, la qualité de surface des différents matériaux étudiés avant et après boruration a été analysée à l'aide des outils graphiques du profilomètre Wyko NT 93000 (figure 6.8). Le profil des surfaces des matériaux étudiés montre que les surfaces borurées (figures 6.8 b, 6.8 d et 6.8 f) ont la plus faible profondeur d'usure par rapport aux surfaces non borurées (figures 6.8 a, 6.8 c et 6.8 e). Les surfaces non borurées présentent plus d'usure par rapport aux surfaces borurées. En outre, la figure 6.8 indique que l'acier boruré 321 présente la profondeur d'usure la plus élevée, par conséquent le volume d'usure le plus élevé, par rapport aux matériaux borurés 431 et FDMA avec une profondeur d'usure supérieure à 9,9  $\mu\text{m}$ .

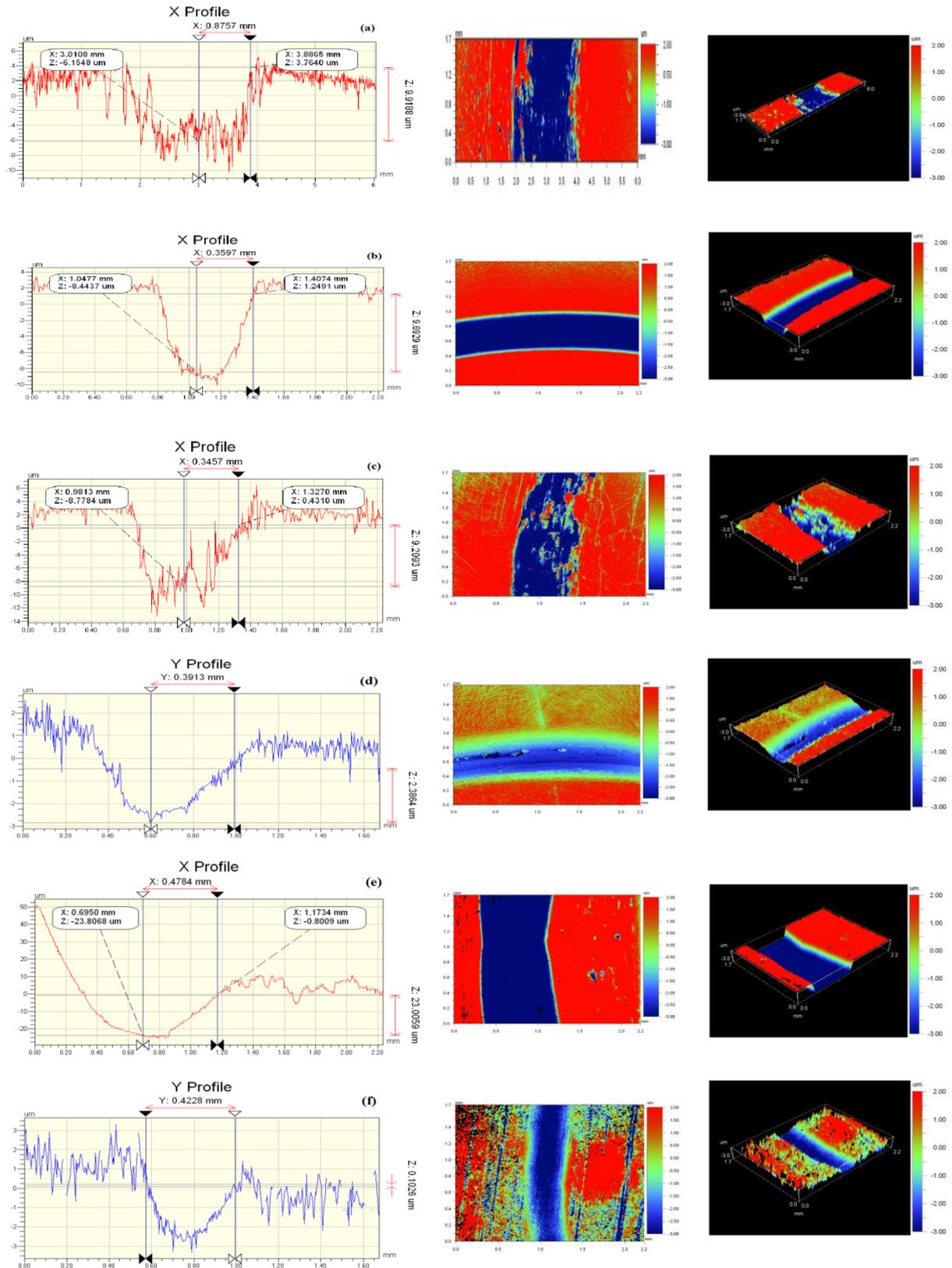
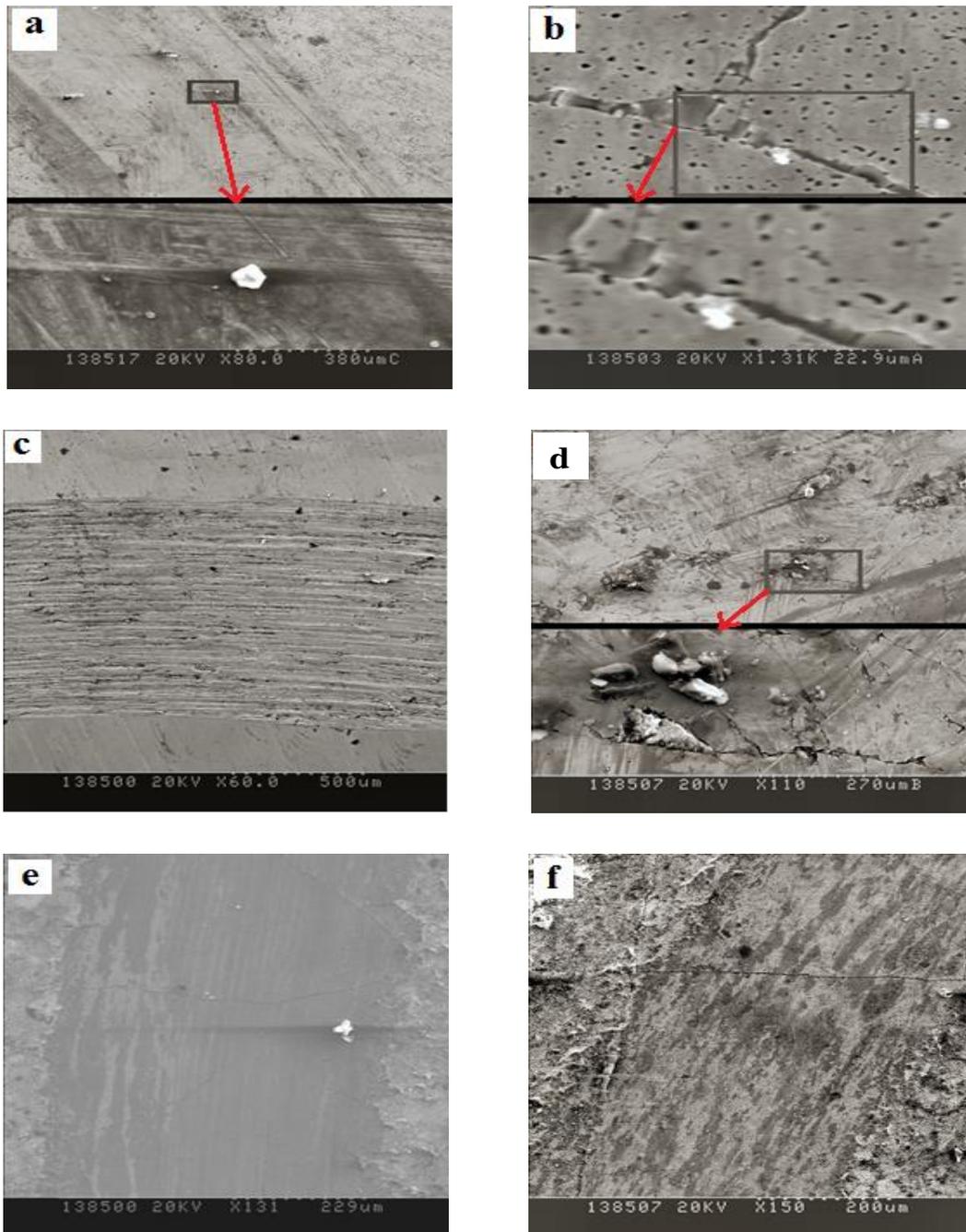


Figure 6.8 Images 2D et 3D obtenues par profilométrie optique des traces d'usure obtenus après une distance de glissement de 6000 m à 7 N: (a) 321 non boruré, (b) 321 boruré, (c) 431 non boruré, (d) 431 boruré, (e) FDMA non boruré et (f) FDMA boruré

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'usure des échantillons borurés, leurs surfaces usées ont été examinées par MEB (Figure 6.9). Les figures 6.9 a et 6.9 b montrent la morphologie de la surface de l'acier boruré 321 sollicité à 3N et 7N, respectivement, après une distance de glissement de 6000 m. On peut remarquer que sa surface usée présente une morphologie relativement rugueuse avec une très faible présence de rainures (figure 6.9 a). Cependant, lorsque la charge appliquée atteint 7 N, la surface usée de l'acier boruré 321 présente des rainures plus évidentes situées verticalement et parallèlement à la direction de glissement (Figure 6.9 b). La figure 6.9 b indique également une présence importante de micro-cavités et de porosités, ce qui peut expliquer sa perte de masse intensive (figures 6.7 a et 6.7 b). La micrographie de la surface usée de l'acier boruré 431 sollicité à 3 N (figure 6.9c) a révélé une surface rugueuse composée essentiellement de rainures le long de la direction de glissement en raison probablement de la présence de déformations plastiques. Avec l'augmentation de la charge appliquée (figure 6.9 d), des microfissures et des particules de débris d'usure se sont formées remarquablement le long des rainures. Les particules abrasives générées à partir de débris d'usure peuvent provoquer une action de coupe induisant une perte de masse plus importante. Des rainures fines et, par conséquent, une surface usée lisse et compacte sont visibles sur la figure 6.9 e, qui montre des micrographies MEB de la surface de glissement des échantillons borurés FDMA sollicités à 3 N. La surface usée lisse indique que le mécanisme d'usure est principalement dominé par l'adhérence. Ce type d'usure est plus évident sur la figure 6.9 f avec l'augmentation de la charge appliquée. L'adhérence significative peut être accompagnée d'une perte de masse plus importante, ce qui corrobore les résultats obtenus sur la figure 6.7 a.



**Figure 6.9 Micrographies MEB de la surface usée de tous les matériaux borurés:**  
(a) acier 321 à 3N, (b) acier 321 à 7 N, (c) acier 431 à 3 N, (d) acier 431 à 7 N, (e) Acier FDMA à 3 N et (f) acier FDMA à 7 N après une distance de glissement de 6000 m

### 6.6 Conclusion

D'après les tests de fluage par nanoindentation, il a été constaté que les aciers borurés présentent des faibles déplacements de fluage en raison probablement de leur rigidité et de leurs duretés élevées, ainsi que de leur faible ductilité par rapport aux substrats en acier non traités. D'autre part, parmi les quatre modèles phénoménologiques considérés, la procédure d'optimisation appliquée dans ce travail a révélé que le modèle de Choi et al. [164] semble être le plus approprié pour décrire le comportement en fluage par nanoindentation des matériaux de l'étude.

En outre, en se basant sur le modèle de Choi et al. [164], l'analyse du comportement en fluage des matériaux étudiés a montré que le substrat en acier 431 est le moins résistant au fluage parmi les autres substrats en acier allié en raison de sa vitesse de déformation et de sa ductilité plus élevées. Les aciers borurés présentent principalement de faibles paramètres d'ajustement comparativement aux matériaux de base, induisant ainsi une plus grande résistance au fluage par indentation. D'autre part, une augmentation des exposants de contrainte a été constatée en particulier pour les couches de borure 321 et 431. Des valeurs plus élevées de l'exposant de contrainte, équivalentes aux valeurs plus petites de l'indice SRS, confirment que le fluage par indentation se produit moins facilement dans le cas des couches des aciers borurés.

## *Chapitre 07*

*Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %*

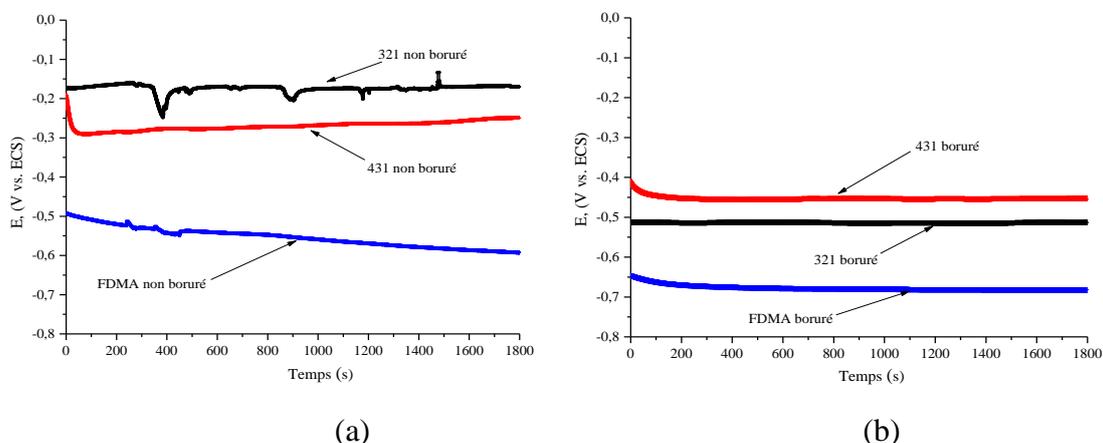
### 7.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des comportements de corrosion et de tribocorrosion de trois différents aciers borurés et non borurés dans un milieu salin. Tout d'abord, des observations microscopiques transversales (voir Annexe D) et une analyse de phase ont été réalisées sur les aciers borurés (figure 5.5), en utilisant respectivement un microscope électronique à balayage (MEB) et un diffractomètre à rayons X. La résistance à la corrosion des couches de borure a été évaluée à l'aide des courbes PCO et de polarisation Tafel. Enfin, le comportement en tribocorrosion des aciers borurés et non borurés a été étudié en se basant sur l'usure, le frottement et les micromécanismes.

### 7.2 Résistance à la corrosion des aciers borurés et non borurés

L'effet de l'ajout des atomes de bore sur le comportement à la corrosion des aciers borurés a été évalué en effectuant des tests électrochimiques dans une solution NaCl à 3,5%. Aucune charge mécanique n'a été appliquée dans ce cas.

La figure 7.1 illustre la variation du potentiel de corrosion (en fonction de l'ECS) des aciers non borurés et borurés en fonction du temps d'immersion. La figure 7.1 montre que le potentiel de l'acier non boruré 321 se stabilise dès le début à  $\sim -200$  mV vs. ECS avec des fluctuations correspondant à un processus de dissolution-passivation. Cependant, le potentiel de l'acier 431 diminue rapidement pour se stabiliser à 300 mV vs. ECS après près de 100 s, alors que le temps d'immersion de 1800 s n'est pas suffisant pour atteindre le potentiel stabilisé de l'acier non boruré FDMA, qui présente la valeur PCO la plus basse (environ  $-600$  mV vs. ECS), en raison de la teneur élevée en Fe (d'après l'analyse DRX). En outre, l'acier non boruré 321 montre un potentiel de corrosion supérieur à celui des aciers non borurés 431 et FDMA, avec des différences de potentielles d'environ 100 mV vs. ECS et 400 mV vs. ECS, respectivement.

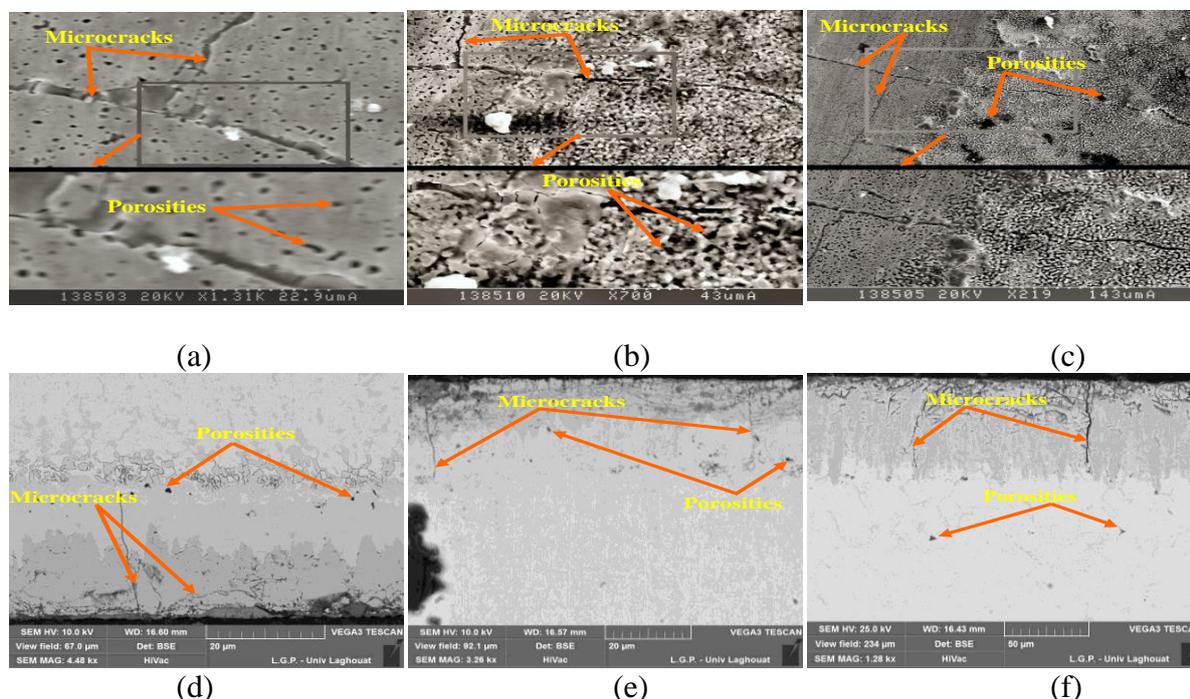


**Figure 7.1** Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% des différents aciers : (a) non-borurés et (b) borurés

Ces résultats, qui montrent que l'acier 321 est le plus noble, sont liés à sa composition chimique contenant plus de nickel et de chrome par rapport aux autres aciers (tableau 5.2). De plus, il s'agit d'un acier inoxydable austénitique stabilisé au titane (Ti) (tableau 5.2). En se référant à la (figure 7.1 b), on en déduit que les aciers borurés présentent des PCO plus faibles que ceux des aciers borurés en atteignant 450, 510 et 660 mV vs. ECS pour les aciers 431, 321 et FDMA, respectivement. Ces résultats montrent que le traitement par boruration pendant 1 heure à 950°C déplace les aciers borurés vers des potentiels moins nobles, réduisant ainsi leur résistance à la corrosion. Cette tendance peut être attribuée à la teneur élevée en porosité et aux microfissures formées dans les couches FeB et Fe<sub>2</sub>B et dans l'interphase FeB-Fe<sub>2</sub>B, comme on peut le voir sur la figure 7.2, et clairement démontré par l'équation 7.2, indiquant que plus de O<sub>2</sub> et de Fe induisent un changement positif dans la valeur PCO.

$$OCP(mV) \sim 15 \times \log(k_c^{\circ} a_{O_2} / k_a^{\circ} a_{Fe}) \quad (7.2)$$

Où  $k_c^{\circ}$  et  $k_a^{\circ}$  sont les constantes de vitesse (m/s);  $a_{O_2}$ ,  $a_{Fe}$  représentent respectivement les activités de O<sub>2</sub> et de Fe.



**Figure 7.2 Observations microscopiques de la surface des échantillons borurés (a) 321, (b) 431 et (c) FDMA. Observations microscopiques transversales des échantillons borurés (d) 321, (e) 431 et (f) FDMA révélant la présence de porosité et de microfissures.**

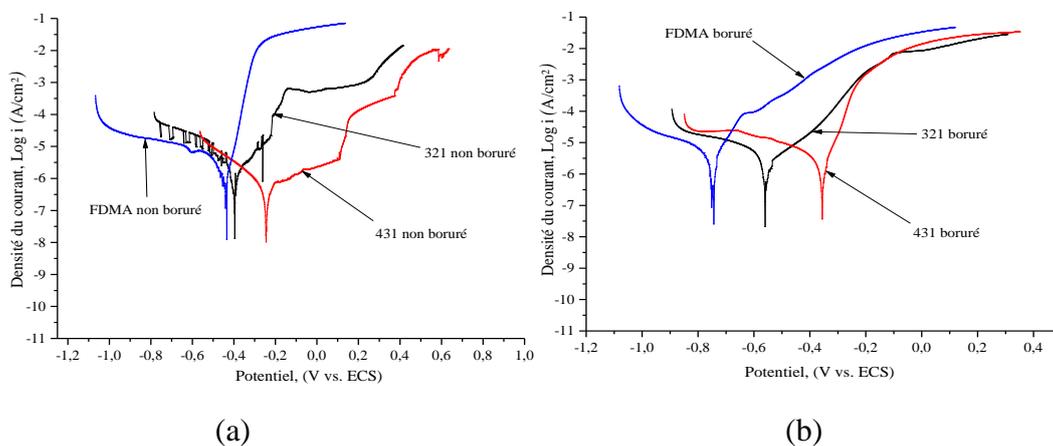
## Chapitre 7: Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %

Il convient de noter que des ions agressifs  $\text{Cl}^-$  peuvent se diffuser dans les fissures des couches de borure, atteignant le métal de base, ce qui entraîne, par une dégradation du film passif, une corrosion par dissolution de l'acier de base et une formation d'ions ferreux [160]. La réaction des ions  $\text{OH}^-$  produits par la réduction cathodique de l'oxygène dissous (à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_2 \sim 8 \text{ mg/L}$ ) avec des ions ferreux produit de la rouille à la surface du revêtement [172], selon le procédé électrochimique suivant:



De plus, les réactions du bore avec les autres constituants chimiques des matériaux en acier peuvent modifier de manière significative leur morphologie et leur composition chimique et, en outre, affecter relativement leur comportement à la corrosion.

Les courbes de polarisation (CP) des matériaux non borurés et borurés sont présentées dans la figure 7.3. Il ressort du tableau 7.1, résumant les paramètres électrochimiques obtenus, que la composition chimique des aciers non borurés affecte clairement leur comportement potention-dynamique. En effet, la courbe CP de l'acier non boruré 431 est plus décalée vers la droite, suivie de celle des aciers non borurés 321 et FDMA, montrant des potentiels de corrosion d'environ 243, 394 et 433 mV vs. ECS, respectivement, et des densités de courant de corrosion d'environ 0,59, 1,43 et  $4,61 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivement.



**Figure 7.3** Courbes de polarisation des différents aciers immergés dans la solution NaCl (3,5%) : (a) non-borurés et (b) borurés

un potentiel plus noble et une densité de courant de corrosion beaucoup plus faible démontrent que la meilleure protection contre la corrosion est obtenue dans le cas de l'acier 431, ce qui indique que sa morphologie et sa composition chimique protègent efficacement sa

## Chapitre 7: Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %

surface de la diffusion des ions  $O_2$  et  $Cl^-$  dissous dans l'eau. Cela est probablement dû à l'épaisseur de sa couche borurée, qui est deux fois supérieure à celle de l'acier 321.

<i>Echantillon</i>		<i>PCO</i> (mV vs. ECS)	<i>E<sub>corr</sub></i> (mV vs. ECS)	<i>i<sub>corr</sub></i> ( $\mu A cm^{-2}$ )	<i>b<sub>a</sub></i> (mV/dec)	<i>b<sub>c</sub></i> (mV/dec)
<b>321</b>	non boruré	-200	-396	1.43	146	145
	boruré	-450	-560	0.59	181	808
	non boruré/ usure	-100	-350	4.61	21	134
	boruré/ usure	-440	-447	2.22	72	141
<b>431</b>	non boruré	-300	-100	4.37	415	215
	boruré	-510	-355	3.12	54	379
	non boruré/ usure	-200	-320	2.29	150	123
	boruré / usure	-200	-331	7.95	294	393
<b>FDMA</b>	non boruré	-600	-440	2.34	40	648
	boruré	-660	-747	5.83	73	153
	non boruré/ usure	-580	-505	3.82	92	1716
	boruré/ usure	-580	-640	9.08	103	345

**Tableau 7.1 Paramètres électrochimiques des aciers non borurés et borurés**

Les paramètres de Tafel,  $b_a$  et  $b_c$ , obtenus à partir des courbes de polarisation révèlent un contrôle cathodique ( $b_a/|b_c| < 1$ ) de la plupart des matériaux, associé à la réduction cathodique de l'oxygène. La densité de corrosion est décrite par l'équation 7.4, liée au processus de réduction cathodique de l'oxygène dissous en solution.

$$\frac{1}{i_{cor}} = \frac{1}{nF[O]^*} \left( \frac{1}{k_c^\circ 10^{-E_{cor}/15}} - \frac{\delta_d}{D_{O_2}} \right) \quad (7.4)$$

Où  $k_c^\circ$ ,  $D_{O_2}$ ,  $\delta_d$  représentent le coefficient standard de vitesse, le coefficient de diffusion de  $O_2$  et l'épaisseur de la couche de diffusion. Néanmoins, sous le contrôle de la diffusion de  $O_2$  ( $k_c^\circ \gg D_{O_2}/\delta_d$ ), l'équation 7.4 peut être simplifiée comme suit:

$i_{cor} \sim |i_{l,O_2}| = 9.648 \times 10^{-4} \times D_{O_2}/\delta_d$  ;  $i_{l,O_2}$  est la densité de courant de réduction de l'oxygène limitée par la diffusion.

En outre, la présence d'une teneur plus élevée en molybdène d'un acier (tableau 5.2) peut également améliorer sa résistance à la corrosion [173]. La même tendance a été observée pour les trois aciers borurés, avec des potentiels de corrosion d'environ 355, 555 et 747 mV vs. ECS et des densités de courant de corrosion d'environ 4,37, 2,22 et 3,12  $\mu A/cm^2$  pour les aciers borurés 431, 321 et FDMA, respectivement. Il convient de noter que les courbes de polarisation et de PCO des aciers borurés présentent des formes uniformes sans fluctuation,

## **Chapitre 7: Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %**

---

indiquant une bonne stabilité électrochimique et chimique par rapport à celles des aciers non borurés.

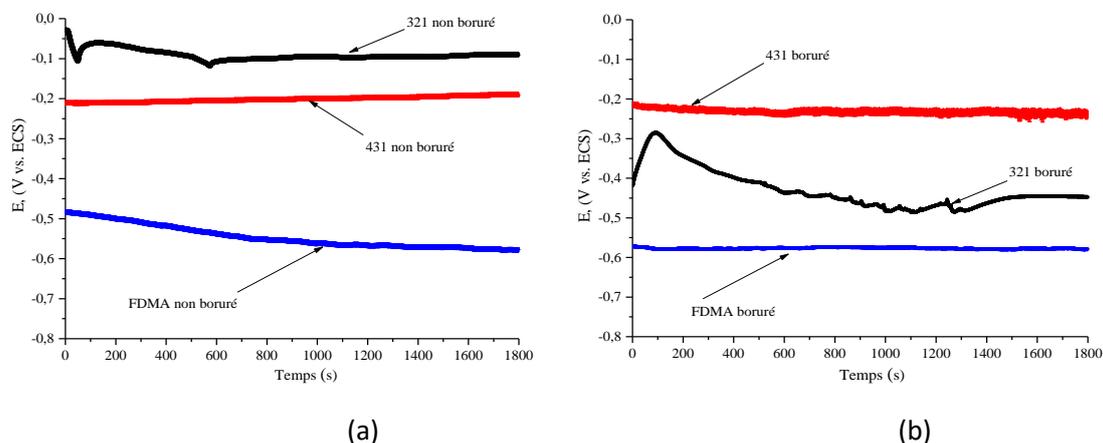
En comparaison avec les matériaux non borurés, ceux borurés présentent des potentiels de corrosion plus faibles et des densités de courant de corrosion plus élevées, ce qui indique que le traitement par boruration pendant 1 heure à 950°C n'améliore pas la résistance à la corrosion, en accord avec des travaux antérieurs, rapportés dans la littérature [172-174, 35,37]. Par exemple, Kayali et al. [37] ont étudié la résistance à la corrosion de l'acier boruré AISI 316L immergé dans une solution de SBFS (simulated body fluid solution) pendant 1 à 168 heures, en utilisant la technique de polarisation potentiodynamique. Ils ont trouvé que l'acier non boruré présente une résistance à la corrosion supérieure à celle de l'acier boruré. Ce phénomène a été associé à la présence de porosités dans les couches de borure et au développement de sels complexes solubles au niveau de la surface de l'acier boruré. Selon Kayali et al. [160], cet effet peut également s'expliquer par le fait que de nombreuses fissures apparaissent à la surface des échantillons borurés. Dans un autre travail, Compos et al. [175] ont souligné que la présence de microporosités à travers la couche de borure des substrats en acier AISI 304 immergés dans une solution de 0,1 M de NaCl (0,55%) peut induire une diminution de sa résistance à la corrosion. De même, Mejía-Caballero et al. [160] ont évalué la résistance à la corrosion des aciers borurés et non borurés AISI 316L pendant 10 jours d'exposition dans une solution de Hanks par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Selon les auteurs, l'acier non boruré présente des valeurs de résistance à la corrosion plus élevées, en raison d'interactions chimiques complexes entre les espèces contenant du bore. Cela peut modifier de manière significative la morphologie et la composition chimique des couches de borure. De plus, une teneur élevée en produits de corrosion s'accumule lors des tests électrochimiques, en raison de la présence de défauts, tels que des porosités et des crevasses, entraînant un mécanisme d'endommagement dans les couches de borure.

### **7.3 Comportement à la tribocorrosion des aciers borurés et non borurés**

L'objectif principal de cette partie est d'évaluer l'action combinée du chargement mécanique et de la corrosion provoquée par le milieu NaCl (3,5%) sur les aciers borurés et non borurés. Cela nous permet d'évaluer le phénomène de couplage entre la corrosion et l'usure.

### 7.3.1 Résistance à la corrosion pendant le glissement

Dans cette section, le comportement électrochimique dans les conditions d'usure des aciers borurés et non borurés a été évalué dans le même milieu corrosif contenant du chlore, en appliquant une charge normale de 7 N. La figure 7.4 montre les courbes PCO obtenues au moyen d'un potentiostat lors des tests de tribocorrosion.



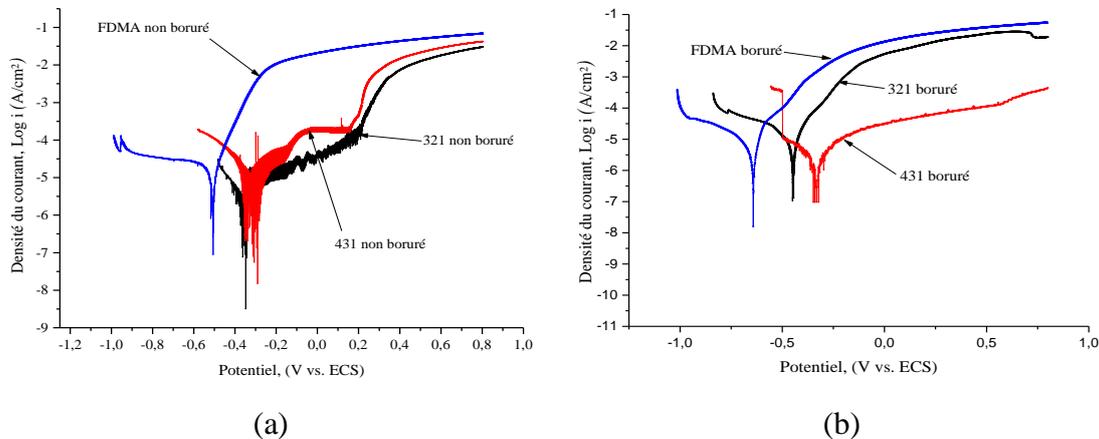
**Figure 7.4 Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% des différents aciers (a) non-borurés et (b) borurés, pendant les essais de tribocorrosion**

Pour les aciers 431 borurés et non borurés, leurs potentiels sont restés stables, d'environ 200mV vs. ECS, pendant toute la durée d'immersion. Un comportement similaire a été enregistré pour les aciers borurés et non borurés FDMA, montrant pratiquement le même potentiel d'environ 580 mV vs. ECS. Des courbes de potentiel moins uniformes ont été obtenues pour l'acier 321, avec des valeurs stabilisées d'environ 100 et de 440 mV vs. ECS, pour les échantillons non borurés et borurés, respectivement. Il convient de noter qu'en comparaison avec les tests de corrosion sans application de charge tribologique, les tests de tribocorrosion ont révélé une évolution vers des PCO plus positives, indiquant ainsi des matériaux plus nobles. L'acier boruré 431 présente l'effet de synergie le plus élevé avec un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs nobles. Ces résultats ont montrés l'effet positif de l'enlèvement de matière sur le décalage des PCO vers des valeurs plus nobles, améliorant en conséquence la résistance à la corrosion des aciers alliés immergés dans une solution NaCl (3,5%), en particulier l'acier boruré 431.

Les courbes de polarisation de Tafel tracées au cours des essais de tribocorrosion sont présentées dans la figure 7.5. Ces courbes ont montré que la réponse potentiodynamique des aciers non borurés, sous l'effet de l'usure, est considérablement affectée par leur composition chimique, avec des potentiels de corrosion d'environ -320, -348 et -502mV vs. ECS et densités de courant de corrosion d'environ 7,95, 2,29 et 2,34  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour les acier 431, 321

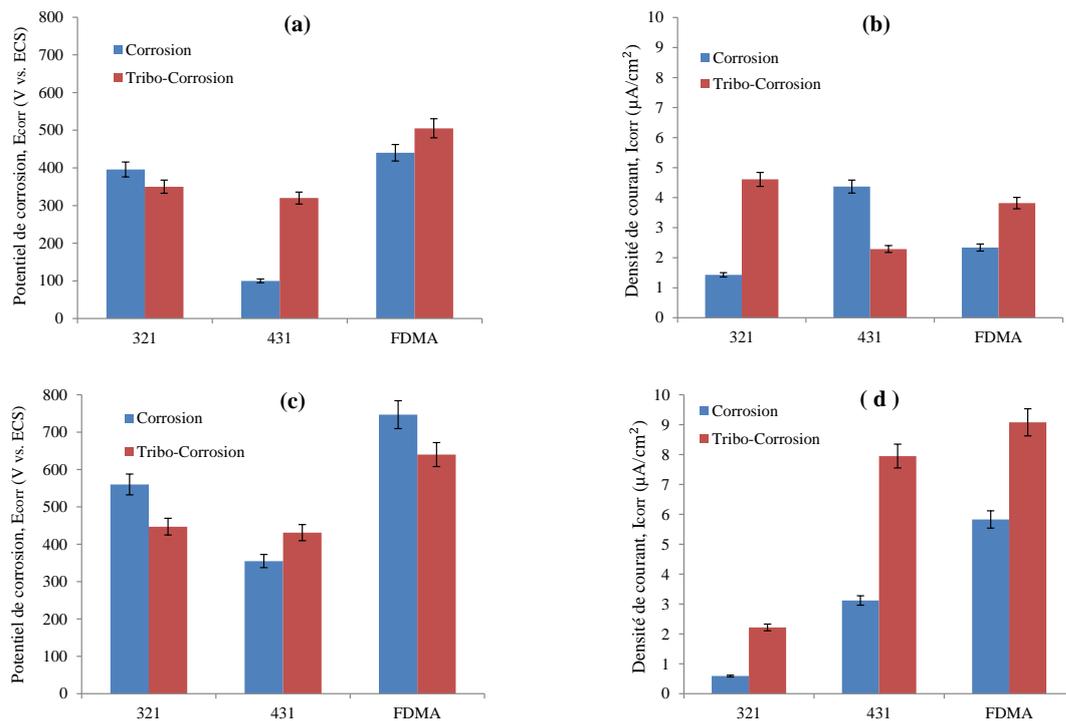
## Chapitre 7: Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %

et FDMA, respectivement. En raison de l'épaisseur plus élevée de sa couche FeB et de sa teneur en molybdène par rapport aux deux autres aciers (tableau 5.2), l'acier 431 a montré un potentiel de corrosion plus élevé dans le milieu tribocorrosif.



**Figure 7.5** Courbes de polarisation dans la solution NaCl (3,5%) des différents aciers (a) non-borurés et (b) borurés, au cours des essais de tribocorrosion

Des courbes de polarisation similaires ont été obtenues pour les aciers borurés, avec des potentiels de corrosion d'environ 331, 447 et 640 mV vs. ECS, et une densité de courant de corrosion d'environ 7,95, 2,22 et 9,08  $\mu\text{A/cm}^2$  pour les aciers borurés 431, 321 et FDMA, respectivement. La figure 7.6 présente une comparaison entre les paramètres de corrosion  $I_{corr}$  et  $E_{corr}$  obtenues à partir des tests réalisés dans des conditions de corrosion et de tribocorrosion.



**Figure 7.6 Comparaison de la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) des: (a et b) aciers non borurés et (c et d) aciers borurés, lors des essais de corrosion et de tribocorrosion**

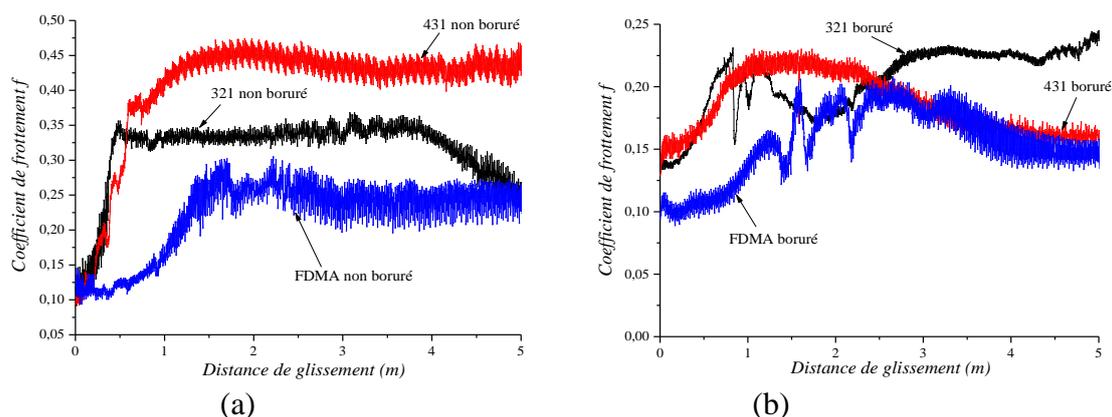
Deux résultats principaux peuvent être tirés de ces résultats. Premièrement, il a été constaté que, dans des conditions de tribocorrosion, les aciers borurés présentent une résistance à la corrosion inférieure à celle des matériaux non borurés, ce qui est attribué à la présence de microfissures et porosités sur les couches de borure. Les interactions entre les espèces contenant du bore entraînent aussi une modification importante de la morphologie et de la composition chimique au sein des couches de borure. Deuxièmement, il semble que le comportement potentiodynamique des aciers borurés et non borurés est influencé par la présence d'un effet d'usure par glissement (figure 7.6). En effet, les courbes de polarisation de Tafel des aciers non borurés et borurés, exposés simultanément à la corrosion et à l'usure, ont montré que les densités des courants de corrosion sont supérieures à celles obtenues dans un milieu uniquement corrosif, ce qui indique par conséquent une diminution de leur résistance à la corrosion. Ce résultat peut être expliqué par la détérioration des films passifs d'oxyde due à l'usure par glissement [38]. La valeur du courant de corrosion la plus élevée, atteignant  $48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en particulier pour l'acier boruré 431, indique que ce matériau subit une dissolution excessive par délaminage du film passif [38].

De plus, la forme de la courbe de polarisation de l'acier boruré 431 (figure 7.5 b) est légèrement différente avec des fluctuations plus importantes dans les régions anodiques, par rapport à celle obtenue lors des essais réalisés sans contact glissant (figure 7.3 b). Cet effet peut être lié aux transitions actif-passif ayant lieu dans la surface métallique usée [38]. Ce comportement indique l'enlèvement et la recouvrance réversible instantanées du film passif à cause du frottement [35]. La vitesse de glissement (3 mm/s) peut également influencer partiellement sur le processus de repassivation. Pour les aciers borurés 321 et FDMA, la forme de la courbe de polarisation n'a pas été modifiée de manière significative par l'influence de l'usure.

De plus, les courbes de polarisation de tous les matériaux borurés exposés aux conditions tribocorrosives ont montré un potentiel de corrosion plus positif, contrairement à ceux non borurés (figure 7.6). Ceci est lié à l'enlèvement ou l'enlèvement partiel du film passif d'oxyde formé sur leurs surfaces [38]. Ce résultat indique l'efficacité du traitement par boruration pour lutter contre la corrosion dans des conditions d'usure.

### 7.3.2 Caractérisation d'usure et de frottement

La synergie dépendant de l'effet combiné du chargement mécanique et de la corrosion sur le comportement tribologique des matériaux étudiés a également été évaluée. À cet effet, une caractérisation de l'usure et du frottement a été effectuée sur des matériaux borurés et non borurés immergés dans une solution NaCl (3,5%). Au cours des essais de tribocorrosion, le COF des matériaux borurés et non borurés soumis à une charge normale de 7 N a été évalué en fonction de la distance de glissement comme le montre la (figure 7.7). Au début du glissement, le comportement de l'acier non boruré 431 (figure 7.7 a) montre une augmentation progressive du COF correspondant à l'ajustement des surfaces de contact dans lesquelles il y a écrasement des aspérités [37]. Ensuite, le COF croît lentement avant d'atteindre une valeur relativement stable d'environ 0,45 à la fin des tests de glissement. Pour l'acier 321, le COF augmente rapidement pour atteindre une valeur d'environ 0,32, qui reste constante jusqu'à une distance de glissement d'environ 4 m. Après cela, le COF diminue rapidement pour atteindre une valeur d'environ 0,25 après 5 m de glissement. Pour l'acier FDMA, la (figure 7.7 a) montre une augmentation plus lente du COF suivie d'un état stable après 1,5 m de glissement. La valeur plus élevée de COF dans le cas de l'acier non boruré 431 peut s'expliquer par l'enlèvement du film passif formé à sa surface. La présence de fluctuations peut être associée à la formation accélérée et à l'éjection des particules d'usure [34, 35].

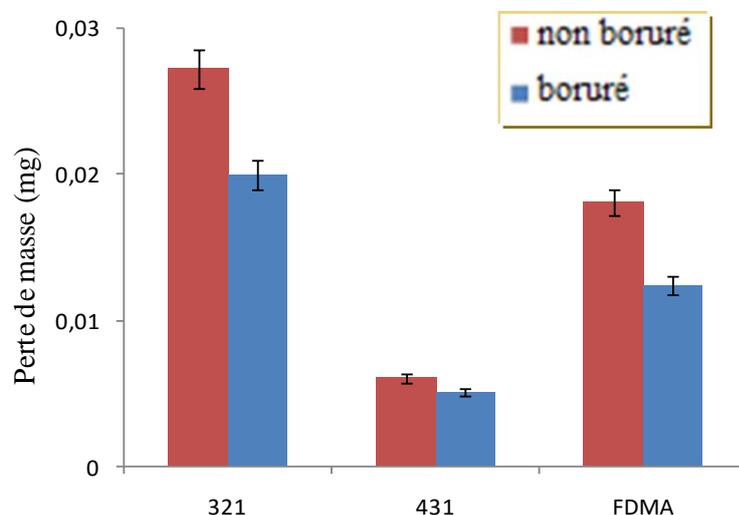


**Figure 7.7 Evolution du coefficient de frottement des aciers 321, 431, FDMA après une distance de glissement de 5 m: (a) non borurés et (b) borurés**

Pour les aciers borurés, la (figure 7.7 b) a révélé que leurs COF convergent vers des valeurs inférieures en comparaison avec les matériaux non borurés, atteignant environ 0,16, 0,23 et 0,15 pour les aciers borurés 431, 321 et FDMA, respectivement. Cet effet peut être attribué à la présence de couches FeB-Fe<sub>2</sub>B très dures (près de 20 GPa [176]). L'évolution du COF des aciers borurés 431 et FDMA (figure 7.7 b) a également montré une diminution après environ 2,5 m de glissement, ce qui peut correspondre à la présence d'un film passif à leur surface.

La figure 7.8 montre les mesures de perte de masse effectuées sur les aciers borurés et non borurés. Nous pouvons constater que la perte de masse des matériaux borurés est remarquablement inférieure à celle des aciers non borurés, en particulier pour les aciers 321 et FDMA, avec une différence d'environ 27% et 31%, respectivement. En outre, il s'avère que l'acier boruré 431 présente une perte de masse nettement inférieure à celle des autres aciers borurés chargés à 7 N pour une distance de glissement de 5 m. Ces résultats montrent que, même si les aciers borurés présentent une résistance à la corrosion plus faible, l'effet synergique entre la corrosion et l'usure entraîne une diminution de leurs pertes de masse comparativement aux aciers non borurés. La dureté élevée des couches de borure est l'une des causes évidentes de leur faible perte de masse [33, 9]. De plus, un effet lubrifiant peut être créé par la réaction de l'oxygène avec le borure de fer [31]. La formation de débris d'usure, en particulier dans le cas d'échantillons en acier non borurés, peut également entraîner une augmentation de leurs pertes de masse en raison du mouvement relatif entre les surfaces revêtues et les surfaces opposées. La détérioration du film passif d'oxyde due au

glissement peut constituer une autre cause de l'enlèvement des particules des échantillons en acier non boruré.



**Figure 7.8 Pertes de masse des aciers borurés et non borurés chargés à 7N après une distance de glissement de 5 m**

Afin d'évaluer l'effet de synergie entre la corrosion et l'usure agissant ensemble sur le comportement tribologique des substrats borurés et non borurés, des tracés de profilométrie représentatifs ont été réalisés à l'aide d'un profilomètre Wyko NT93000 (figure 7.9). L'effet de l'usure sur la corrosion des aciers non borurés est clairement mis en évidence dans les figures 7.9a, 9c et 9e. En effet, un comportement accéléré à l'usure a été observé pour les matériaux non borurés, montrant une trace d'usure plus profonde atteignant 2,43, 2,84 et 1,85 mm pour les aciers 321, 431 et FDMA, respectivement, contre 2,11, 0,46 et 1,80  $\mu\text{m}$  pour les aciers borurés. Cette remarque reste valable aussi pour la largeur des traces d'usure, ce qui entraîne ainsi un volume d'usure plus élevé dans le cas des aciers non borurés par rapport aux aciers borurés. La (figure 7.9 d) confirme encore une fois les dimensions réduites de la trace d'usure et par conséquent une perte de masse plus faible pour l'acier boruré 431 par rapport aux autres aciers borurés.

Afin d'expliquer les résultats obtenus et de mieux comprendre l'effet synergique entre la corrosion et l'usure des matériaux borurés et non borurés, leurs traces d'usure ont été examinées par MEB (figure 7.10). Il a été constaté que le glissement de la bille d'alumine sur la surface de l'acier 321 (figure 7.10 a) génère des traces d'usure profondes avec une morphologie rugueuse. La morphologie de l'acier 321 indique sa déformation plastique plus élevée avec des traces d'usure ou de rainures dans la direction de glissement. De plus,

## **Chapitre 7: Comportements de corrosion et de tribocorrosion des aciers borurés et non borurés dans NaCl 3.5 %**

---

certaines pores noirs peuvent être observés à l'intérieur de la trace d'usure, en particulier au niveau de ses bords (figure 7.10 a). Ces pores noirs reflètent la formation de débris d'usure qui est accélérée par le glissement. Il est connu que la forme de corrosion à l'intérieur de la surface usée détermine la dominance relative des deux composants synergiques (l'usure et de la corrosion) [36]. Dans le cas de l'acier 321, la corrosion induite par l'usure a été trouvée plus dominante dans la synergie en raison de la légère apparition de la corrosion par piqûre à l'intérieur de la trace d'usure [36]. Un plus grand nombre de piqûres de corrosion à l'intérieur de la trace d'usure peut favoriser l'amorçage et la propagation des fissures, entraînant par la suite un volume d'usure plus important [36], puis une perte de masse plus importante. La trace d'usure de l'acier boruré 431 (figure 7.10 b) présente une morphologie relativement lisse en raison de sa dureté élevée avec l'apparition de fines rainures peu profondes disposées le long de la direction de glissement. En outre, des particules de débris d'usure sont remarquablement présentes à l'intérieur de la trace d'usure. Ces débris constituent des particules abrasives pouvant provoquer une action de coupe induisant une perte de masse plus importante. Par ailleurs, pratiquement aucune fissure n'a été observée au cours de glissement à l'intérieur et à l'extérieur de la trace d'usure, ce qui indique que la corrosion induite par l'usure est plus dominante dans ce cas.

Pour l'acier 431 (figure 7.10 c), des fissures plus profondes et plus larges apparaissent à l'intérieur de la trace d'usure, accompagnées de larges rainures le long de la direction de glissement, ce qui entraîne une perte de masse plus importante. La présence de microfissures en présence de solutions corrosives peut être attribuée à la fragilité du film passif d'oxyde à la surface de l'acier [38]. Dans le cas de l'acier boruré 431 (figure 7.10 d), une déformation plastique peut être observée au bord de la trace d'usure, avec la présence de rainures générées par sous l'effet des débris d'usure. Certaines petites piqûres peuvent également être observées à l'intérieur et même à l'extérieur de la trace d'usure, ce qui peut favoriser l'effet d'usure induit par la corrosion. De la même manière, la trace d'usure obtenue à partir des tests de tribocorrosion réalisés sur les échantillons en acier FDMA (figure 7.10 e) a montré la présence de déformation plastique le long du contour de la surface usée. Des microfissures transversales, des débris d'usure et une adhérence peuvent également être observées. Les aciers borurés FDMA présentent plus de débris d'usure accompagnés d'adhérence et de fissures complexes (fissuration longue et ramifiée). En outre, la présence insignifiante de corrosion par piqûre montre que la corrosion induite par l'usure est plus dominante dans la synergie entre l'usure et la corrosion.

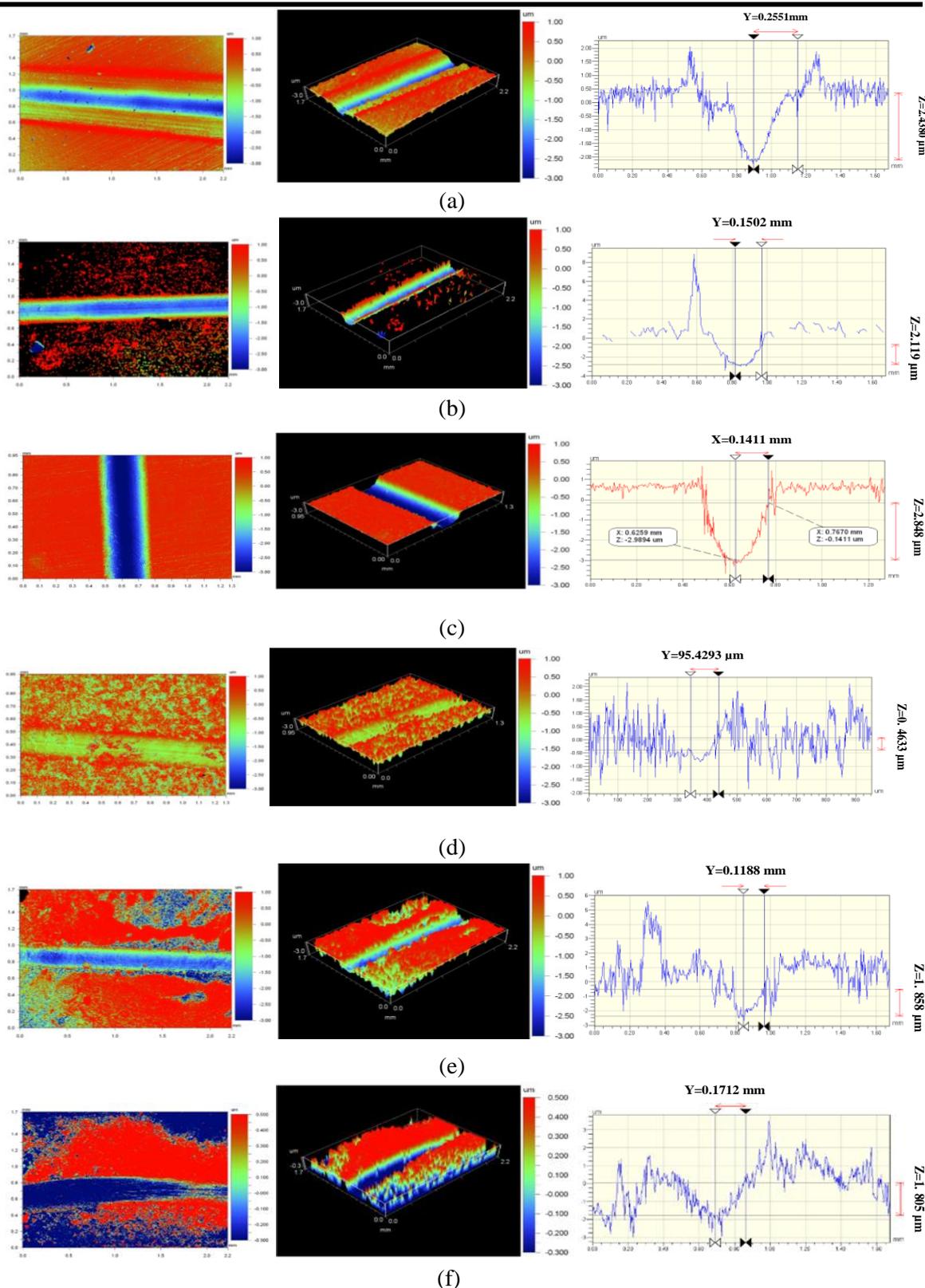


Figure 7.9 Images 2D et 3D obtenues par profilométrie optique des traces d'usure obtenus lors des essais de tribocorrosion: (a) 321 non boruré, (b) 321 boruré, (c) 431 non boruré, (d) 431 boruré, (e) FDMA non boruré et (f) FDMA boruré

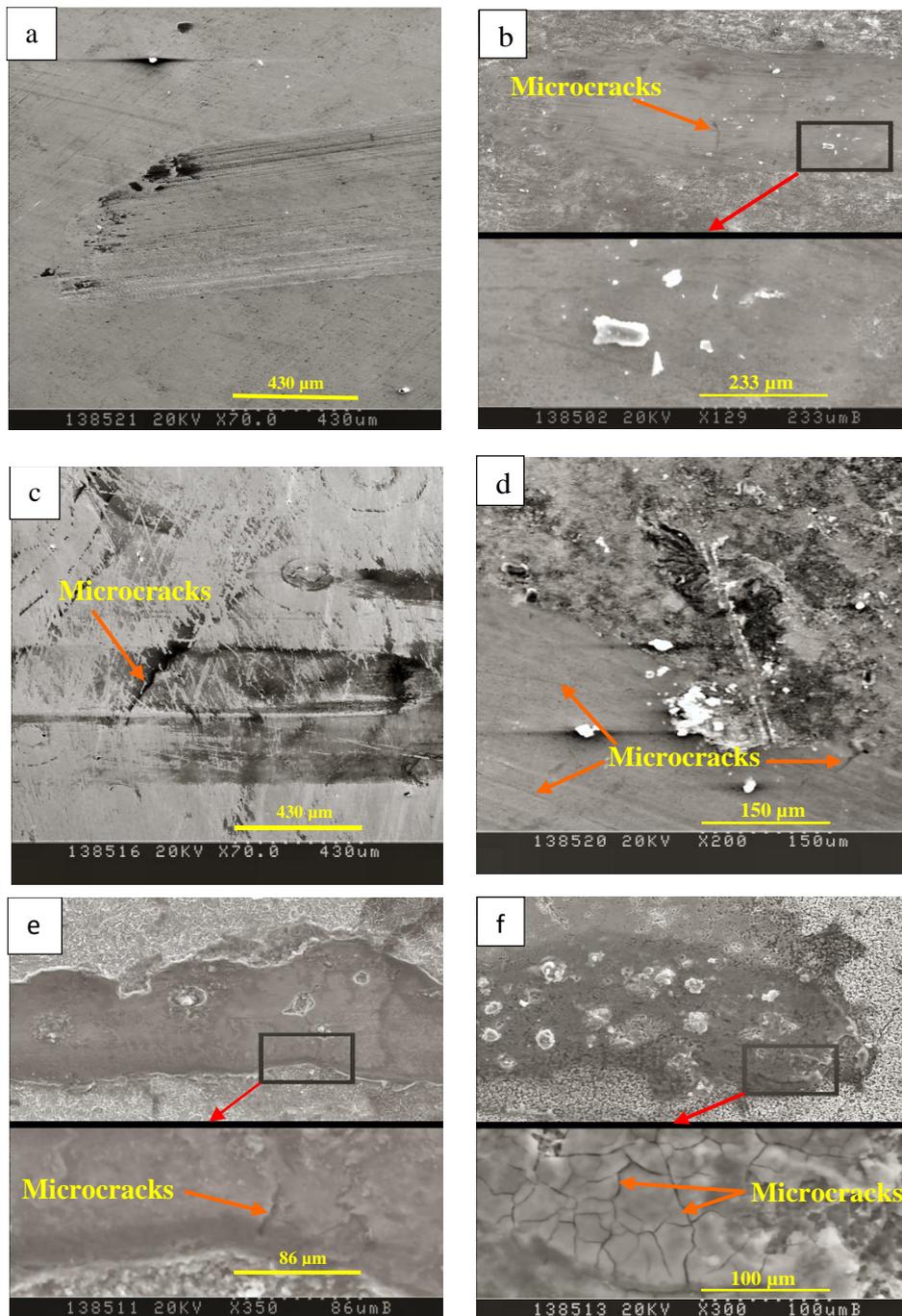


Figure 7.10 Micrographies MEB de la trace d'usure de tous les matériaux borurés et non borurés : (a) 321 non boruré, (b) 321 boruré, (c) 431 non boruré, (d) 431 boruré, (e) FDMA non boruré et (f) FDMA boruré

#### **7.4 Conclusion**

Sous les conditions tribocorrosives, les aciers borurés présentent une résistance à la corrosion inférieure à celle des matériaux non borurés. Ceci est associé à la présence de microfissures, de fissures et de porosités sur les couches de borure et aux d'interactions chimiques entre les espèces contenant du bore. En outre, les courbes de polarisation de Tafel des aciers non borurés et borurés soumis à la fois à la corrosion et à l'usure ont révélé que les densités des courants de corrosion augmentent par rapport à celles obtenues en appliquant uniquement une attaque par corrosion. Ceci est due probablement à la détérioration du film passif d'oxyde. De plus, les tests de tribocorrosion ont mis en évidence l'effet positif des couches de borure qui induit un décalage des courbes de polarisation vers des potentiels de corrosion plus positifs contrairement aux courbes de polarisation de Tafel des aciers non borurés.

Le comportement tribologique des matériaux borurés et non borurés, évalué à travers leur COF, a révélé que ces derniers sont significativement affectés par la présence du film passif à leur surface. De plus, la présence de couches très dures de FeB-Fe<sub>2</sub>B influe considérablement sur le comportement des aciers borurés, qui présente des valeurs de COF inférieures à celles obtenues pour les matériaux non borurés. En outre, les mesures de perte de masse dans les conditions de tribocorrosion des aciers étudiés ont montré que la perte de masse des matériaux borurés est remarquablement inférieure à celle des aciers non borurés, en raison principalement de leur grande dureté. Ces résultats ont montré que, même si les aciers borurés présentent des performances inférieures en corrosion, l'effet synergique entre la corrosion et l'usure entraîne une diminution de leurs pertes de masse en comparaison avec les matériaux non borurés.

Les observations microscopiques effectuées sur les traces d'usure des matériaux borurés et non-borurés ont montré la présence de déformations plastiques notamment au bord de la trace d'usure, de rainures, de microfissures et de débris d'usure qui constituent des particules abrasives provoquant ensuite une action de coupe générant ainsi une perte de masse plus importante. Certaines petites piqûres ont pu être observées à l'intérieur et même à l'extérieur de la trace d'usure, en particulier pour les matériaux borurés. La présence insignifiante de corrosion par piqûre a montré que la corrosion induite par l'usure est plus dominante dans la synergie entre l'usure et la corrosion.

## *Chapitre 08*

*Caractérisation électrochimique des  
aciers borurés et non borurés dans*

*HCl 1M*

### 8.1 Introduction

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc.). D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse. Ce travail a envisagé d'étudier l'efficacité inhibitrice du traitement de boruration vis-à-vis de la corrosion des aciers 321, 431 et FDMA après 8h de traitement dans un milieu HCl 1M.

La démarche adoptée pour mettre en évidence l'effet de la boruration sur les propriétés électrochimiques des aciers est effectuée par le suivi des paramètres de corrosion en traçant les courbes de variation des potentiels d'abandon en fonction du temps d'immersion, les courbes de polarisation linéaire et les diagrammes d'impédance électrochimique.

### 8.2 Mesure du potentiel d'abandon

Le suivi de la variation du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer et d'appréhender les modifications au niveau de l'interface entre le matériau et le milieu extérieur. A cet effet, il est nécessaire de connaître le potentiel libre de l'acier dans l'électrolyte. Pour ce faire, nous immergeons les échantillons à étudier dans une solution de HCl 1M à température ambiante sans imposer aucun potentiel extérieur.

#### 8.2.1 Mesure du potentiel d'abandon de l'acier 321

La figure 8.1 présente la variation temporelle du potentiel d'abandon de l'électrode de travail pendant une heure d'immersion de l'échantillon fabriqué en acier 321. Il s'avère que la valeur la plus positive correspond à l'échantillon boruré. Le traitement de boruration a ainsi une tendance à déplacer le potentiel d'abandon vers les valeurs plus nobles.

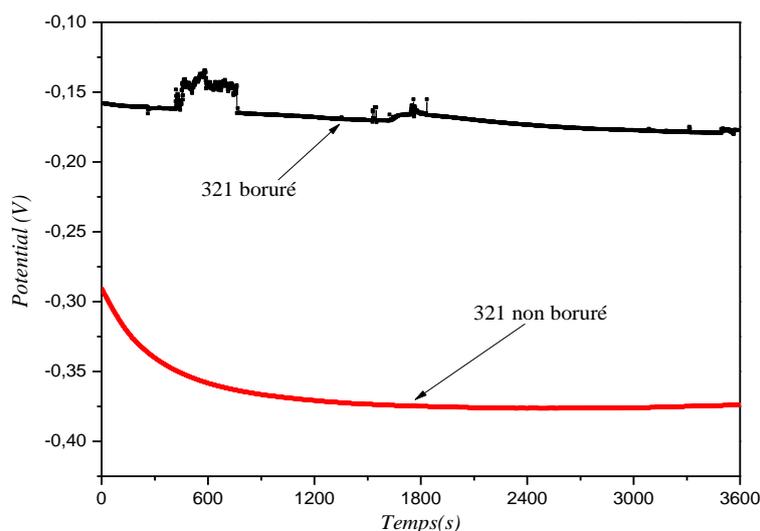


Figure 8.1 Variation du potentiel d'abandon de l'acier 321 en fonction du temps

### 8.2.2 Mesure du potentiel d'abandon de l'acier 431

La figure 8.2 présente la variation temporelle du potentiel d'abandon de l'électrode de travail pendant une heure d'immersion de l'échantillon 431.

Il apparaît que le PCO de l'acier boruré 431 croit initialement puis se stabilise, après 40 minutes, autour d'une valeur d'environ -0,48 V. Ceci peut être expliqué par la formation d'un film d'oxyde non adhérent à la surface ; la valeur la plus positive correspond à celle de l'échantillon non boruré.

Le déplacement de l'OCP vers des valeurs plus négatives est justifié par la présence d'un nombre élevé de microfissures et des pores dans la couche de boruration, qui induisent ainsi une corrosion plus intense et plus rapide.

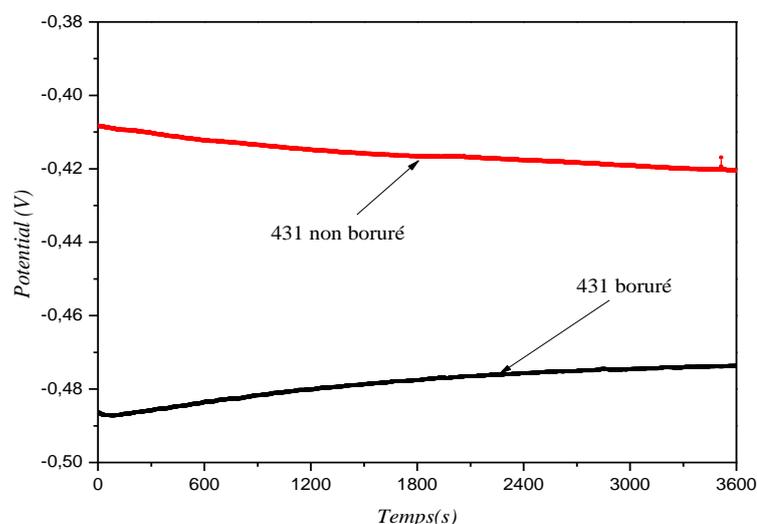


Figure 8.2 Variation du potentiel d'abandon de l'acier 431 en fonction du temps

### 8.2.3 Mesure du potentiel d'abandon de l'acier FDMA

La figure 8.3 présente la variation temporelle du potentiel d'abandon de l'électrode de travail pendant une heure d'immersion de l'échantillon FDMA.

Nous remarquons que le PCO d'acier FDMA décroît continuellement en fonction du temps d'immersion pour se stabiliser enfin autour des valeurs de près de -0.37 et -0.43 V pour les aciers FDMA borurés et non borurés, respectivement. Ceci s'explique par une dissolution du métal pendant 40 minutes. C'est probablement le temps nécessaire pour la formation d'une couche passive à la surface du métal. La valeur la plus positive correspond à l'échantillon boruré.

Au final, il s'avère que le traitement de boruration a une tendance à déplacer le potentiel d'abandon vers les valeurs les plus nobles et favorise ainsi la formation d'un film protecteur.

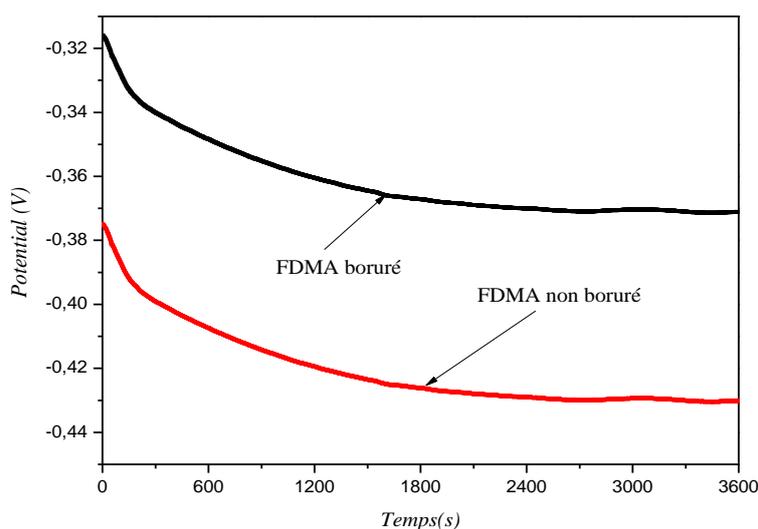


Figure 8.3 Variation du potentiel d'abandon de l'acier FDMA en fonction du temps.

### 8.3 Etude de l'effet de la boruration par polarisation linéaire

Cette partie vise à faire une comparaison entre les aciers borurés et non borurés de même type, et de comparer ensuite les aciers borurés entre eux pour évaluer leurs comportements à la corrosion lorsque ils sont exposés au milieu acide HCL (1 M).

Les paramètres électromécaniques sont utiles pour l'étude de la porosité (P) des couches de borure et peuvent être établis comme suit [59,177]:

$$P = \frac{R_s}{R_b} \cdot 10^{\frac{|\Delta E|}{|ba|}} \quad (8.1)$$

## Chapitre 8: Caractérisation électrochimique des aciers borurés et non borurés dans HCl 1M

$R_s$  est la résistance de polarisation de l'acier non boruré pendant 1 heure d'exposition aux milieux acides

$R_b$  est la résistance de polarisation de l'acier boruré pendant 1 heure d'exposition aux milieux acides, et  $\Delta E_{corr}$ ; est la différence des potentiels de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation sont calculées à l'aide de l'équation de Butler Voltmer :

$$R_{po} = \frac{1}{2.303i_{corr}} \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \quad (8.2)$$

### 8.3.1 Polarisation linéaire de l'acier 321

Les courbes de polarisation, cathodique et anodique, de l'acier 321 boruré et non boruré en milieu HCl 1M sont présentées sur la figure 8.4.

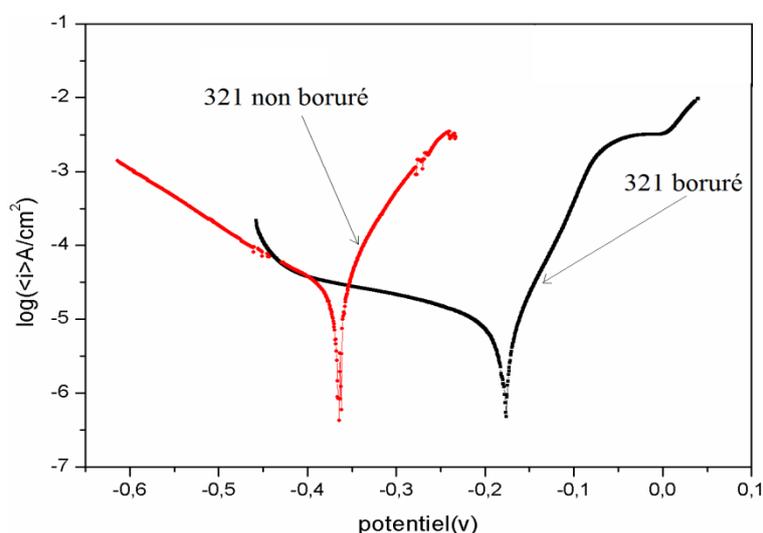


Figure 8.4 Courbe de polarisation de l'acier 321 boruré et non boruré

L'intersection des droites anodiques et cathodiques permet, par projection sur l'axe des abscisses et celui des ordonnées, l'estimation respective du potentiel de corrosion, la densité de courant correspondant ( $I_{corr}$ ) et les pentes anodiques et cathodiques ( $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 8.1.

Echantillon	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_c(mV)$	$\beta_a(mV)$	$R_{po}(\Omega cm^2)$
321 boruré	-161	7,811	339	34	1728,53
321 non boruré	-374	22,14	134	58	795,24

Tableau 8.1 Paramètres électrochimiques de l'acier 321

Il apparaît clairement que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) de l'acier boruré 321 est plus positif que l'acier 321 non boruré. De plus, les échantillons borurés présentent une densité de courant de corrosion plus faible (tableau 8.1), ce qui montre l'effet positif de la boruration sur les propriétés anticorrosives des aciers. Ceci montre également que la boruration peut servir de barrière de protection pour les aciers exposés à des milieux de corrosion spécifiques. Cet effet positif est dû à la formation des couches de borure (FeB, Fe<sub>2</sub>B) sur la surface de l'acier inoxydable en protégeant efficacement la surface des échantillons des effets néfastes des ions Cl<sup>-</sup> [178].

Les ions de chlorure dans une solution HCl engendrent d'abord des microfissures au sein de l'interface entre les couches de borure et les aciers de base. Ensuite, les ions de chlorure pénètrent dans les couches de borure. Le fer, le chrome et le molybdène dissous sur la surface de l'acier réagissent avec l'oxygène dans la solution et forment une couche protectrice d'oxyde. L'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi formée couvre ensuite entièrement la surface de l'acier [179].

La valeur de porosité est de 0,0097 %, ce qui reflète une faible porosité à la surface des couches de borure et signifie donc une résistance plus élevée à la corrosion.

Les valeurs de Rp (résistance à la polarisation) ont été trouvées conformes aux valeurs de  $I_{\text{corr}}$ . De plus, la résistance à la polarisation de l'acier 321 boruré a été trouvée nettement plus élevée par rapport à celle de l'acier 321 non boruré. Ces observations montrent effectivement l'effet bénéfique de la couche de borure formée sur l'acier 321 par rapport à la protection contre la corrosion.

### 8.3.2 Polarisation linéaire de l'acier 431

Les courbes de polarisation, cathodique et anodique, de l'acier 431 boruré et non boruré en milieu acide HCl 1M sont présentées sur la figure 8.5.

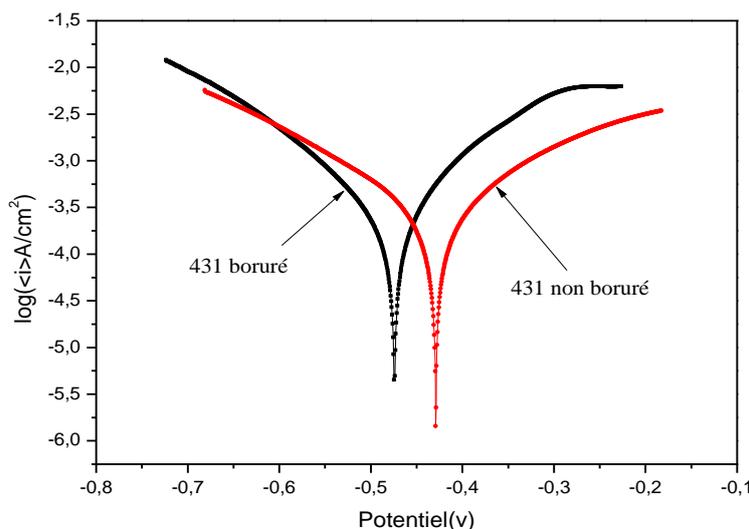


Figure 8.5 Courbe de polarisation de l'acier 431 boruré et non boruré.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 8.2.

Echantillon	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_c(mV)$	$\beta_a(mV)$	$R_{po}(\Omega.cm^2)$
431 boruré	-474	230	119	133	118,27
431 non boruré	-420	180,3	83	175	135,54

Tableau 8.2 Paramètres électrochimiques de l'acier 431

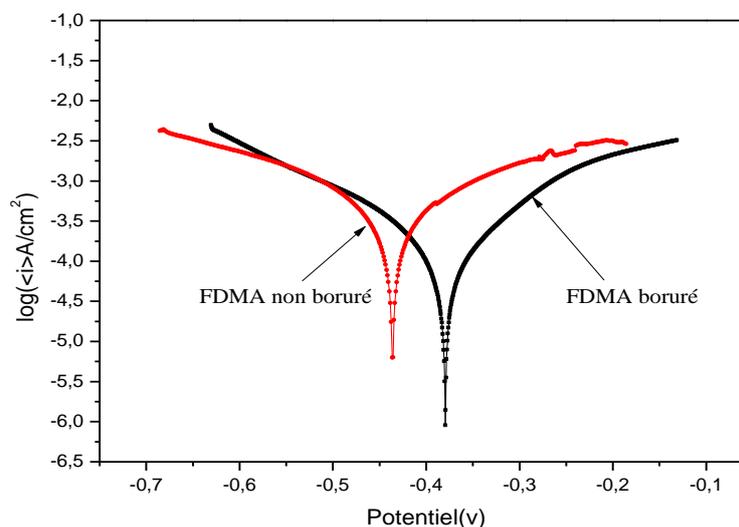
Il s'avère que la résistance des échantillons non borurés est plus élevée par rapport à celle des échantillons borurés. Ceci est expliqué par la valeur élevée de porosité des aciers borurés estimée à 85, 29 %. En effet, la diminution de la surface de contact entre la couche de borure et le substrat due à la porosité et à la différence de dilatation thermique entre les borures et l'acier 431 peut générer le délaminage des couches de borure.

Si les couches de borure présentent beaucoup de porosités, les ions agressifs peuvent ainsi y pénétrer et affecter ensuite la surface nue du métal. La formation d'oxyde sur la surface entraîne l'émoussement des pièces et diminue leur durabilité.

Des ruptures peuvent par conséquent être entraînées dans les films de protection, ce qui facilite aux ions  $Cl^-$  agressifs à atteindre aisément la surface de l'acier. Le matériau devient rapidement corrodé en raison du petit effet anodique et du grand effet cathodique. Ceci conduit à une séparation plus aisée de la couche de borure de la surface de l'acier et même à la formation de fissures sur la couche de revêtement en borure [175].

### 8.3.3 Polarisation linéaire de l'acier FDMA

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier FDMA boruré et non boruré en milieu HCl 1M sont présentées sur la figure 8.6.



**Figure 8.6** Courbe de polarisation de l'acier FDMA boruré et non boruré dans un milieu HCl 1M.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 8.3.

Echantillon	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_c(mV)$	$\beta_a(mV)$	$R_{po}(\Omega)$
FDMA boruré	-375	110,3	152	140	287,36
FDMA non boruré	-435	870	294	150	49,60

**Tableau 8.3** Paramètres électrochimiques de l'acier FDMA.

Le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  de l'acier boruré FDMA est de nouveau plus électropositif ( $E_{corr} = -375$  mV) que celui de l'acier non boruré ( $E_{corr} = -435$  mV). En outre, l'acier boruré FDMA présente une valeur de  $I_{corr} = 110,3 \mu A/cm^2$  inférieure à celle de l'acier FDMA non boruré ( $I_{corr} = 870 \mu A/cm^2$ ) grâce à l'existence de la couche  $Fe_2B$  sur la surface de l'acier inoxydable. Les ions  $Cl^-$  dans la solution provoquent une corrosion par piqûres de ces aciers et réduisent leur résistance à la corrosion. La résistance à la corrosion des aciers borurés immergés dans une solution de HCl a été améliorée par la couche de borure formée sur leurs surfaces.

De surcroît, les valeurs de  $R_p$  (résistance à la polarisation) ont été trouvées conformes à celles de  $I_{corr}$ . La valeur de porosité estimée dans ce cas est de 15,74 %. Donc, Nous concluons que

la résistance à la corrosion est renforcée par un faible taux de porosités qui apparaissent au niveau de la surface des couches de borure. Ces couches denses empêchent l'électrolyte de pénétrer à travers l'épaisseur de l'échantillon et entraînent ainsi une amélioration de la résistance à la corrosion.

### 8.4 Comparaison entre les échantillons borurés

La figure 8.7 représente l'évolution de courbe de polarisation des trois les aciers borurés.

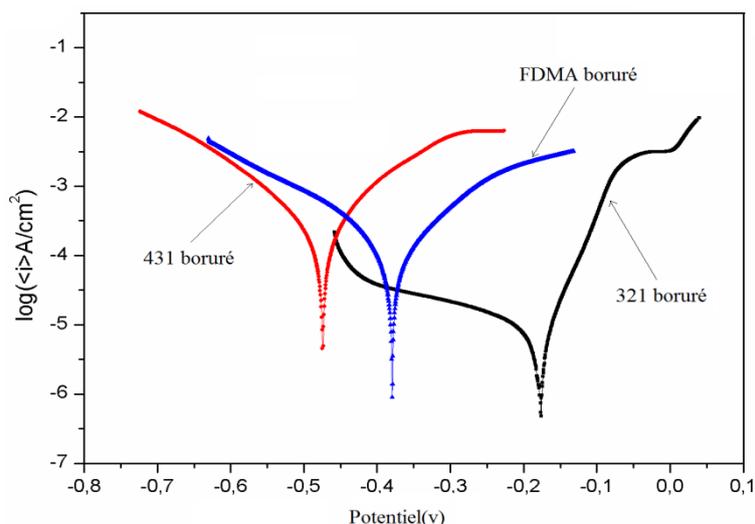


Figure 8.7 Courbes de polarisation des aciers borurés.

Il convient de noter que l'efficacité d'inhibition de la corrosion a été estimée par l'équation suivante [180] :

$$EI = \frac{I_s - I_b}{I_s} \cdot 100 \quad (8.3)$$

$I_s$  densité de courant du substrat

$I_b$  densité de courant de l'échantillon boruré.

Les paramètres électrochimiques des aciers borurés sont résumés dans le tableau 8.4 :

Echantillon	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$R_{po}(\Omega)$	EI %
321 boruré	-161	78,11	1728,53	64,75
431 boruré	-474	230	118,27	21,6
FDMA boruré	-375	110,3	287,36	87,32

**Tableau 8.4 Comparaison des paramètres électrochimiques des aciers borurés**

Les couches de borure produites par la boruration possèdent généralement une résistance à la corrosion appropriée en raison de leur nature. Le comportement à la corrosion d'un matériau peut être étudié par des essais de courte durée en l'exposant à un climat gazeux spécifique ou un liquide (essai au brouillard salin, tests d'immersion, essais électrochimiques, etc.) avec évaluation qualitative ou quantitative ultérieure des endommagements dus à la corrosion.

La résistance à la corrosion du système couches de borure-substrat peut être caractérisée par des mesures de densité de courant et de potentiel. Des exemples représentatifs de courbes de polarisation de Tafel sont présentés sur la figure 8.7, tandis que les valeurs de paramètres de corrosion sont résumées dans le tableau 8.3 (densité de courant de corrosion  $I_{corr}$ , potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , pentes de Tafel anodique et cathodique et  $R_p$ ).

Les valeurs obtenues dans le tableau 8.5 montrent que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) de l'acier boruré 321 est plus positif que les aciers borurés 431 et FDMA, ce qui signifie que la durabilité du revêtement sur l'acier 431 diminue à cause de la corrosion du système de revêtement et l'augmentation des parois des pores et des défauts. Par conséquent, la résistance à la corrosion de l'acier 431 est inférieure à celle des aciers 321 et FDMA. Ceci suggère que plus de pores sont progressivement créés dans l'acier 431 [181].

Ces résultats montrent que la meilleure protection contre la corrosion est fournie par l'acier 321. La composition chimique du substrat influence également sur les paramètres  $I_{corr}$  et  $E_{corr}$  obtenus pour les aciers borurés 321, 431 et FDMA. Des éléments d'alliage tels que le nickel et le chrome dans l'acier boruré 321 sont impliqués dans des réactions anodiques superficielles qui augmentent le potentiel de corrosion en comparaison avec les autres aciers. Cet effet conduit à une différence de potentiel de corrosion d'environ 0,313V pour l'acier 431 et une différence d'environ 0,214V dans le cas de l'acier FDMA.

L'inhibition la plus élevée a été estimée à 87,32% pour l'acier FDMA tandis que la couche FeB/Fe<sub>2</sub>B formée à la surface de l'acier 321 présente un rendement de 64,75%. L'efficacité inhibitrice de la couche de Fe<sub>2</sub>B formée sur la surface de l'acier 431 est de 21,6%.

### 8.5 Etude de l'immersion par spectroscopie d'impédance électrochimique

Actuellement, la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est fréquemment utilisée pour déterminer la résistance à la corrosion des matériaux. Nous nous sommes basés dans notre étude sur cette technique pour estimer la résistance à la corrosion de différentes nuances d'aciers borurés et non borurés exposés à un milieu acide HCl (1 M). Les tests électrochimiques ont été réalisés pendant 38 jours d'exposition.

#### 8.5.1 Etude de l'effet de l'immersion sur l'acier inoxydable 321

L'acier boruré et le substrat 321 ont été caractérisés par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les (figures 8.8 et 8.9) représentent respectivement les diagrammes de Nyquist de ces aciers pendant 38 jours de leur immersion dans la solution acide.

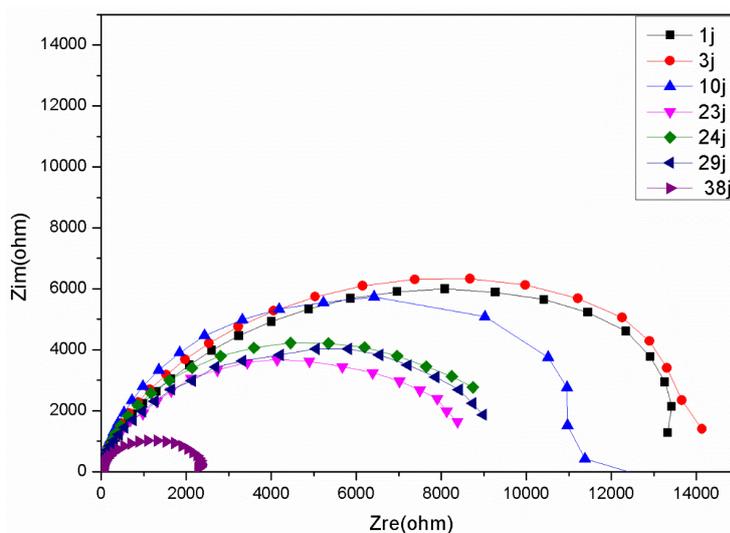


Figure 8.8 La courbe de Nyquist pour l'échantillon 321 boruré

L'ensemble des diagrammes présente un petit demi-cercle dans le domaine des hautes fréquences, suivi d'un deuxième demi-cercle plus grand dans la région des moyennes et basses fréquences. L'examen des diagrammes de Bode respectives, ( $\log(Z)$  vs  $\log(f)$ ) (voir annexe B). Le premier demi-cercle représente la nature du milieu corrosif, et le deuxième traduit l'interaction entre la surface du métal et le milieu agressif. Ces diagrammes sont représentés par des boucles capacitives plus ou moins aplaties, présentant un déphasage par rapport à l'axe des réels.

## Chapitre 8: Caractérisation électrochimique des aciers borurés et non borurés dans HCl 1M

Le tableau 8.5 résume les paramètres électrochimiques obtenus par un ajustement mathématique des diagrammes de Nyquist.

Jours	$R_e$	$R_c$	$n_c$	$CPE_c$	$R_p$	$n_p$	$CPE_p$
1	4,9	15405,1	0,8	103	0,5	0,58	504
3	4,9	15450	0,89	130	0,14	0,67	150
10	4,7	13647,3	0,94	180	0,36	0,77	111
23	4,1	8500	0,84	300	0,16	0,87	125
24	4,2	8743	0,98	290	0,78	0,84	129
29	4,7	10648,5	0,97	2400	0,22	0,56	4560
38	5,03	2330,3	1,08	270	0,3	0,69	6680

Tableau 8.5 Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon 321 boruré

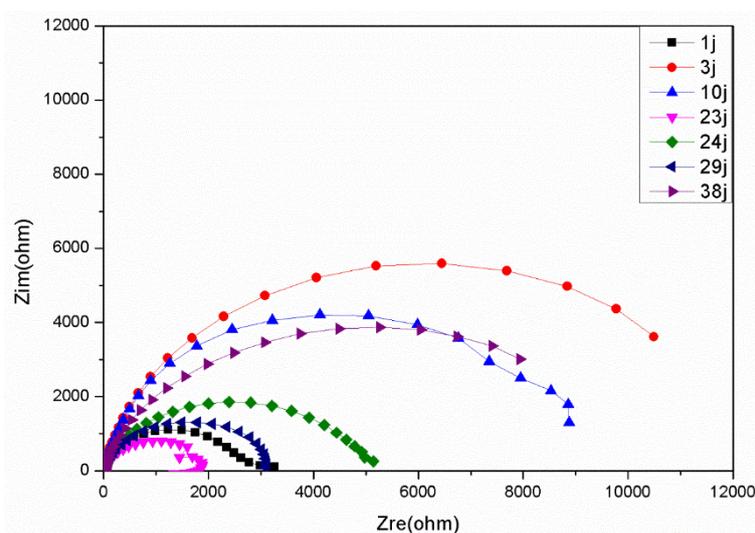


Figure 8.9 La courbe de Nyquist pour l'échantillon 321 non boruré.

Le tableau 8.6 résume les paramètres électrochimiques obtenus par un ajustement mathématique des diagrammes de Nyquist pour l'acier 321 non boruré.

jours	$R_e$	$R_f$	$n_f$	$CPE_f$
1	4,34	4489,27	0,33	89
3	4,57	12430	0,99	320
10	4,47	9535,19	0,98	260
23	5,07	1849,12	0,76	270
24	7,32	5257,78	0,76	240
29	4,13	3268,58	0,89	19
38	10,73	10704,9	0,73	370

Tableau 8.6 Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon 321 non boruré.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée comme méthode puissante et non destructive pour étudier la corrosion et les phénomènes électrochimiques qui peuvent avoir lieu au sein des échantillons métalliques.

La résistance de transfert de charge ou faradique est définie comme étant la différence entre ces deux valeurs d'impédance. Les résistances à la corrosion des aciers borurés et non borurés sont directement proportionnelles aux diamètres des arcs formés sur les courbes de Nyquist [182].

Pour l'échantillon 321 boruré, les courbes de Nyquist obtenues sont représentées sur la figure 8.8, et les résultats sont résumés dans le tableau 8.7. La figure 8.8 montre la haute résistance à la corrosion atteinte par l'acier boruré 321 en raison de l'influence de la microstructure de la couche superficielle de borure ( $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ ) [179].

La résistance à la corrosion de l'acier 321 boruré atteint une valeur maximale de  $15450 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après 3 jours d'exposition à l'environnement corrosif, et elle descend à  $2330.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  le dernier jour d'exposition à la solution acide.

Dans ce cas, les résultats estimés à partir des courbes de Nyquist ont montré que la résistance à la corrosion augmente au 3<sup>ème</sup> jour d'immersion dans la solution acide. Ce phénomène peut être attribué à la passivation des couches de borure, qui agissent comme un film protecteur. Pour des temps d'immersion plus longs, le film passif est dissous et la résistance à la corrosion diminue en raison de la présence de produits de corrosion sur la surface de l'acier boruré. Il ressort des résultats résumés dans le tableau 8.7 que la résistance à la corrosion de l'acier boruré 321 a tendance à diminuer avec le temps d'immersion.

Pour l'échantillon 321 non boruré, les ions de chlorure créent des microfissures entre la couche d'oxyde et la surface de l'acier 321. Ensuite, les ions de chlorure s'infiltreront dans la couche d'oxyde. Le fer, le chrome et le molybdène dissous sur la surface de l'acier réagissent avec l'oxygène dans la solution et forment une couche protectrice d'oxyde sur la surface. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur l'acier 321 couvre ensuite complètement la surface de l'acier. Après 38 jours d'immersion, la couche d'oxyde formée sur la surface de l'acier devient plus épaisse et plus protectrice par rapport à une période d'un jour d'immersion.

Au 38<sup>ème</sup> jour, la résistance à la corrosion de l'acier non boruré 321 ( $R_c$ ) a révélé une valeur de  $10704.9 \Omega.cm^2$  (figure 8.9) et elle diminue à  $1849.12 \Omega.cm^2$  après 23 jours d'exposition à la solution acide.

Nous concluons que la protection du substrat par boruration est limitée à de courtes périodes d'exposition à des milieux spécifiques de corrosion [179]. Les diagrammes de Bode pour l'acier boruré et non boruré 321 immergé pendant 38 jours dans une solution acide HCl sont donnés dans l'Annexe B. Ces diagrammes montrent le comportement de l'acier boruré 321 pour les différentes périodes d'immersion. Les basses fréquences sont associées à des processus de transfert de charge dans la double couche électrochimique, tandis que les hautes fréquences sont associées à l'adsorption de la solution à travers la surface et aux processus de diffusion qui en résultent.

La présence d'une constante de phase au cours du 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> jour du test électrochimique peut être attribuée à la présence de la couche de borure avec des valeurs d'impédance élevée. A partir du 10<sup>ème</sup> jour d'exposition, des constantes diphasiques ont été observées, et qui peuvent être liées à la présence de produits de corrosion sur la surface de l'acier.

A partir des résultats obtenus pour l'acier 321 non boruré, il s'est révélé la présence d'une constante de phase au cours du test électrochimique, et qui est affectée au transfert de charge électronique basé sur la corrosion. Le substrat nu présente des constantes de temps à 10 Hz, qui sont attribuées au processus de transfert de charge des électrons contre la corrosion [184].

8.5.2 Etude de l'effet de l'immersion de l'acier inoxydable 431

L'acier 431 boruré et non boruré a été caractérisé par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les (figures 8.10 et 8.11) représentent, respectivement, les diagrammes de Nyquist dans la solution HCl 1M pendant 38 jours d'immersion.

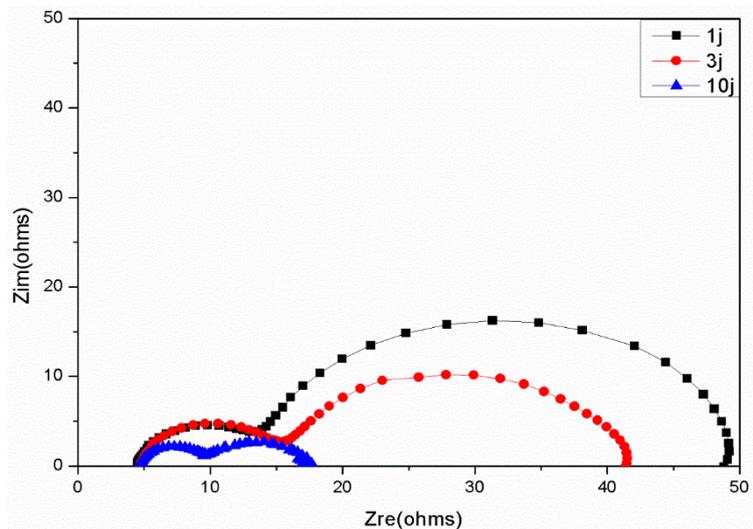


Figure 8.10 La courbe de Nyquist pour l'échantillon 431 boruré.

Le tableau 8.7 résume les paramètres électrochimiques obtenus par un ajustement analytique des diagrammes de Nyquist pour 431 non boruré.

Jours	$R_e$	$R_c$	$CPE_c$	$n_c$	$R_p$	$CPE_p$	$n_p$
1	4,50	37,96	2100	0,93	11,5	873	0,9
3	4,77	31,7	630	0,92	11,72	48	0,84
10	4,47	11,63	2100	0,49	10,34	1540	0,84

Tableau 8.7 Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon 431 boruré.

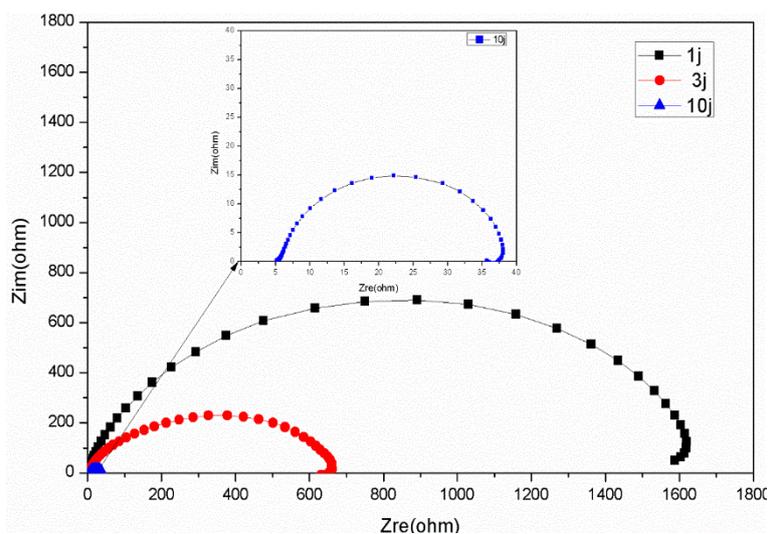


Figure 8.11 La courbe de Nyquist pour l'échantillon 431 non boruré.

Le tableau 8.8 résume les paramètres électrochimiques obtenus par ajustement des diagrammes de Nyquist pour l'acier 431 non boruré.

Jours	$R_e(\Omega.cm^2)$	$R_f(\Omega.cm^2)$	$n_f$	$CPE_f(\mu F.cm^{-2})$
1	4,73	1700	0,89	148
3	5,11	700	0,71	181
10	5,50	5	0,86	2100

Tableau 8.8 Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon 431 non boruré.

Pour l'acier 431 non boruré, la résistance à la corrosion a atteint sa valeur maximale de  $1700 \Omega.cm^2$  au premier jour d'immersion et a diminué à  $5 \Omega.Cm^2$  au 10<sup>ème</sup> jour (figure 8.11). En revanche, l'acier 431 boruré a montré une résistance de  $37.96 \Omega.cm^2$  au cours du premier jour d'exposition au milieu acide (figure 8.10), soit environ 44 fois plus petite que celle de l'acier non boruré. Les paramètres électriques des aciers borurés et non borurés 431 sont résumés dans le tableau 8.9 et 8.10. La résistance à la corrosion de l'acier boruré et non boruré 431 a diminué après 10 jours d'immersion dans la solution HCl.

Les taux de corrosion des aciers borurés dépendent généralement du nombre de microfissures et de porosités présentes au sein des revêtements. Ces porosités affectent négativement la qualité des revêtements et diminuent significativement leur résistance à la corrosion.

Les porosités peuvent affaiblir les zones interfaciales au sein des matériaux de l'étude, fournissant ainsi un chemin de rupture facile. Les défauts locaux peuvent former un chemin

direct entre un environnement corrosif et les couches de borure. Il a été établi que des valeurs élevées de  $R_f$  impliquent une meilleure capacité de protection contre la corrosion des revêtements.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats issus de la polarisation de Tafel (les mêmes résultats sont également observés par les techniques Tafel et Spectromètre d'impédance électrochimique (SIE)).

Les données de SIE pour les aciers borurés et non borurés sont également présentées sous la forme de courbes de Bode [ $\text{Log}(Z)$  vs  $\text{Log}(f)$  et l'angle de phase vs  $\text{Log}(f)$ ] (voir **Annexe B**). Ces diagrammes montrent le comportement de l'acier boruré 431 immergé dans une solution acide après différentes périodes d'immersions.

La présence d'une constante diphasique pendant tous les jours des tests électrochimiques peut être attribuée à la présence de la couche de borure et des pores au niveau de la surface de l'acier boruré avec des valeurs faibles d'impédance comme l'indique la figure 8.10. Les constantes diphasiques observées peuvent être liées à la présence de produits de corrosion sur la surface de l'acier. A partir des résultats de l'acier 431 non boruré ; une constante de phase est développée pendant tous les jours d'exposition à la solution acide.

Au cours d'immersion, la corrosion de l'acier 431 non boruré a été contrôlée par un processus de transfert de charge, qui est affecté au transfert de charge électronique à base de corrosion [185]. Les valeurs élevées d'impédance obtenues pour l'acier 431 non boruré après différents temps d'exposition sont présentées sur la figure 8.11.

### 8.5.3 Etude de l'effet de l'immersion de l'acier FDMA

L'acier boruré et le substrat FDMA ont été caractérisés par la technique de SIE. Les figures 8.12 et 8.13 représentent, respectivement, leurs diagrammes de Nyquist pendant 38 jours d'immersion dans la solution HCl 1 M.

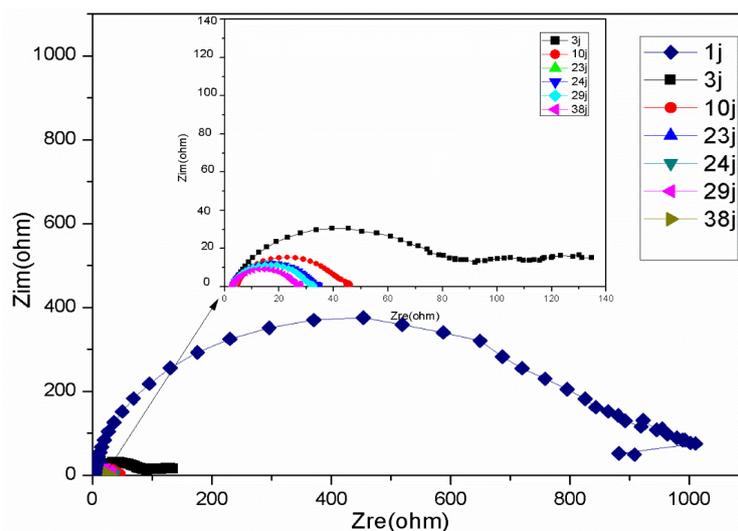


Figure 8.12 La courbe de Nyquist pour l'échantillon FDMA boruré

Le tableau 8.9 résume les paramètres électrochimiques obtenus par ajustement des diagrammes de Nyquist pour l'acier FDMA boruré.

Jours	$R_e$	$R_c$	$n_c$	$CPE_c (\mu F.cm^{-2})$	$R_p$	$n_p$	$CPE_p$
1	3,14	1050	0,68	30,3	0,1	0,60	6,61
3	3,57	140	0,31	28,6	0,2	0,65	13,4
10	4,59	42.3	0,73	94,6	0,3	0,78	19,7
23	3,1	30	0,78	133	0,8	0,91	103
24	3,2	29	0,79	138	0,9	0,87	97.5
29	3,1	28	0,85	143	0,2	0,82	502
38	3,05	24,96	0,75	101	1,8	0,76	352

Tableau 8.9 Les résultats du graphe de Nyquist pour l'échantillon FDMA boruré

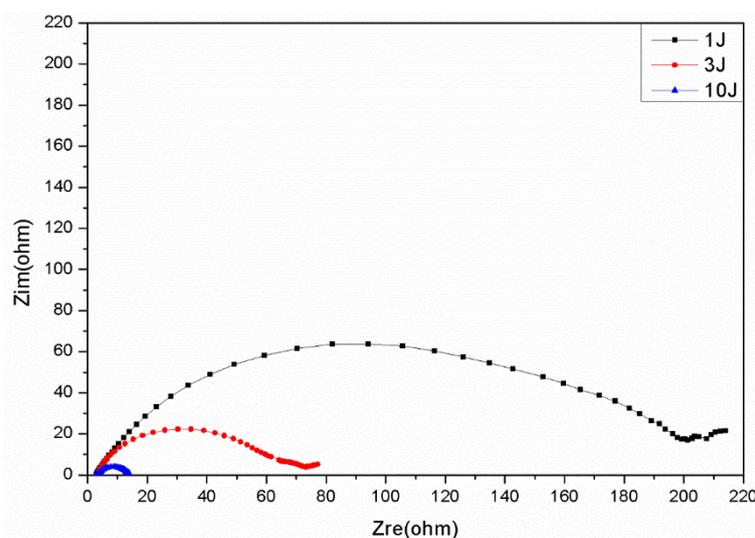


Figure 8.13 La courbe de Nyquist pour l'échantillon FDMA non boruré

## Chapitre 8: Caractérisation électrochimique des aciers borurés et non borurés dans HCl 1M

---

Le tableau 8.10 résume les paramètres électrochimiques obtenus par ajustement des diagrammes de Nyquist pour l'acier FDMA non boruré.

Jours	$R_e(\Omega.cm^2)$	$R_f(\Omega.cm^2)$	$n_f$	$CPE_f(\mu F.cm^{-2})$
1	2,95	225	0,56	141
3	3,32	74.87	0,53	107
10	3,54	13	0,56	1200

**Tableau 8.10** Les résultats de graphe de Nyquist pour l'échantillon FDMA non boruré

Pour l'acier boruré FDMA, la résistance à la corrosion de la couche de  $Fe_2B$  ( $R_f$ ) a atteint un maximum de  $1050 \Omega.cm^2$  après un seul jour d'exposition et a diminué à  $24.96 \Omega.cm^2$  au bout du 38<sup>ème</sup> jour d'immersion (figure 8.12). En outre, l'acier FDMA non boruré présente une valeur de résistance ( $R_f$ ) de  $225 \Omega.cm^2$  (figure 8.13) au cours du premier jour d'exposition, soit environ 5 fois plus petite que celle de l'acier boruré. Les paramètres électriques des aciers borurés et non borurés FDMA sont résumés dans les tableaux 8.11 et 8.12. La résistance à la corrosion de l'acier boruré FDMA a diminué après le 38<sup>ème</sup> jour d'exposition à la solution acide HCl.

Pour l'échantillon FDMA non boruré, on s'est arrêté à 10 jours d'immersion (figure 8.13) à cause de la perforation de l'échantillon, contrairement à l'échantillon boruré où l'immersion a pu durer jusqu'aux 38 jours. Ceci indique que le revêtement au borure protège efficacement la surface des échantillons de l'effet des ions  $Cl^-$ .

Les données électrochimiques de l'acier FDMA boruré et non boruré sont présentées sous la forme de diagrammes de Bode (voir Annexe B). Le comportement de l'acier boruré FDMA au début de l'expérience (premier jour d'exposition) montre une constante de phase attribuée à la présence de la couche de  $Fe_2B$ , dans laquelle l'impédance atteint sa valeur maximale. Après 24 jours d'exposition, nous avons observé la présence de constantes diphasiques, l'une à haute fréquence (couche de  $Fe_2B$ ) et l'autre à basse fréquence (porosité).

De plus, la position des pics aux hautes fréquences a été réduite suggérant que les particules des milieux acides qui se diffusent à travers les pores ont affecté les caractéristiques diélectriques de la couche de borure. A partir des résultats de l'acier FDMA non boruré, une constante de phase est développée pendant toute la période d'exposition à la solution acide. Donc, nous constatons que la corrosion de cette nuance a été contrôlée par un processus de transfert de charges à l'interface métal/solution [184].

### 8.6 Modélisation de l'interface électrode-électrolyte

Le modèle des Circuit Electrique Equivalent (CEE) présentés par les figures 8.14 et 8.15 a été appliqué pour décrire les données EIS des aciers borurés et non borurés, respectivement.

Différents types des modèles CEE ont été proposés dans la littérature pour des aciers borurés exposés à des solutions acides. Dans cette étude, la CEE est constituée des éléments suivants pour les aciers borurés :

- $R_e$  : la résistance électrolytique,
- $R_c$  : la résistance de la couche de borure ;
- $CPE_c(Q)$  : la capacité de la couche de borure ;
- $R_p$  : la résistance du pore ;
- $CPE_p(Q)$  : la capacité du pore.

Les éléments de phase constante (CPE) sont largement utilisés dans l'ajustement de données SIE pour prendre en compte les demi-cercles enfoncés. La capacité (C) est remplacée par un CPE pour modéliser les écarts par rapport au comportement diélectrique idéal lié à l'inhomogénéité de surface. Le modèle physique de l'interphase borure / substrat / solution pour les aciers borurés est représenté sur la figure 8.14 [174].

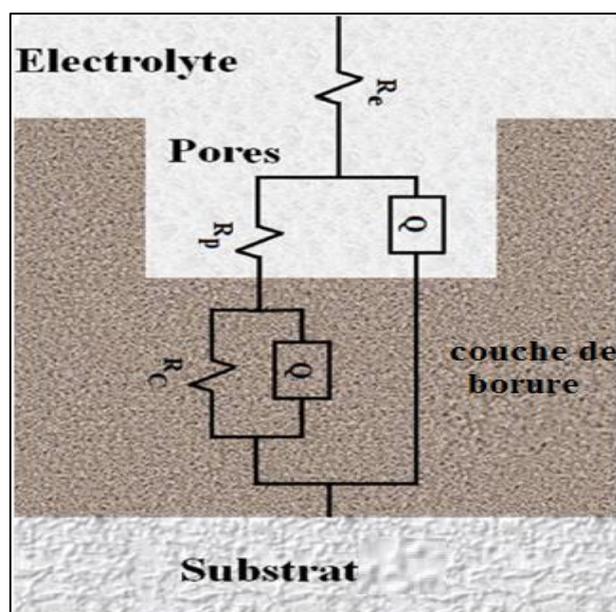


Figure 8.14 Circuit électrique équivalent pour l'échantillon boruré

De plus, la figure 8.15 décrit le modèle physique de l'interphase métal/solution des aciers non borurés. L'CEE consiste la résistance à l'électrolyte  $R_e$ , la résistance de transfert de charge du substrat ( $R_f$ ) et le CPE du substrat ( $Q$ ). L'acier non boruré a été protégé par un film passif constitué d'une couche protectrice fournie par l'oxyde de chrome (et les oxydes mixtes de fer et de nickel ( $R_f$ )). Les  $n$  valeurs des aciers non borurés et borurés pourraient être associées aux imperfections de surface ou à la morphologie de l'électrode de travail [174].

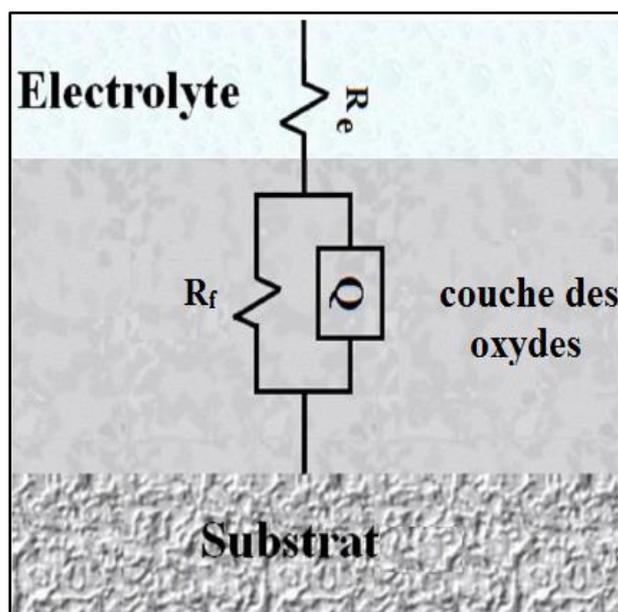


Figure 8.15 Circuit électrique équivalent pour l'échantillon non boruré

### 8.7 Conclusion

De point de vue électrochimique, et à travers cette étude expérimentale, la simulation des résultats expérimentaux des impédances en utilisant le circuit électrique équivalent a permis de caractériser les couches de borures ainsi obtenues. Les courbes de polarisation obtenues en milieu acide HCl 1M ont montré que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) des aciers borurés 321 et FDMA est plus positif que celui des aciers non borurés, et que le courant de corrosion de ces aciers borurés est plus faible que celui des aciers non borurés. Ceci montre l'effet positif qu'apporte la boruration sur les propriétés anticorrosives de ces aciers. Pour l'acier 431 non boruré, la résistance de polarisation est trouvée plus élevée par rapport à celle de l'acier 431 boruré en raison du nombre élevé de microfissures et de porosités des couches borurés. Ces porosités diminuent significativement la résistance à la corrosion des revêtements. L'inhibition la plus élevée a été estimée à 87,32% pour l'acier FDMA, tandis que l'inhibition la plus basse a été estimée à 21,6 % pour l'acier 431. Les diagrammes

## **Chapitre 8: Caractérisation électrochimique des aciers borurés et non borurés dans HCl 1M**

---

d'impédance ont indiqué que la protection par boruration des substrats 321 est limitée à des courtes périodes d'exposition aux milieux spécifiques de corrosion.

Pour l'acier FDMA, la couche de borure s'est montrée efficace pour protéger la surface des échantillons de l'effet des ions Cl<sup>-</sup>.

Nous constatons également qu'il y a un bon accord entre les résultats obtenus par les courbes de polarisation, et par les mesures d'impédance électrochimiques.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, une caractérisation nanomécanique, en fluage par nanoindentation, tribologique, tribocorrosive et électrochimique a été effectuée sur des substrats en acier non borurés et borurés.

Les tests de nanoindentation ont montré que l'acier 431 est plus ductile, mais avec des valeurs de module d'élasticité et de dureté inférieures à celles des autres aciers. En outre, la dureté et le module de Young des couches de borure ont été trouvés largement supérieurs à ceux des matériaux de base. L'acier boruré FDMA s'est révélé plus ductile que les autres aciers borurés 431 et 321, avec quasiment le même module de Young et la même dureté.

Les résultats issus des tests de fluage par nanoindentation ont montré que les aciers borurés présentent des faibles déplacements de fluage en raison probablement de leur rigidité et de leurs duretés élevées, ainsi que de leur faible ductilité par rapport aux substrats en acier non borurés. D'autre part, parmi les quatre modèles phénoménologiques considérés, la procédure d'optimisation appliquée dans ce travail a révélé que le modèle de Choi et al. [164] semble être le plus approprié pour décrire adéquatement le comportement en fluage par nanoindentation des matériaux de l'étude. Par ailleurs, en se basant sur le modèle de Choi et al. [164], l'analyse du comportement en fluage des matériaux étudiés a montré que l'acier 431 est le moins résistant au fluage parmi les autres substrats en raison de sa vitesse de déformation et de sa ductilité plus élevées. Les aciers borurés présentent principalement de faibles paramètres d'ajustement comparativement aux matériaux non borurés, induisant ainsi une plus grande résistance au fluage par indentation.

Les tests tribologiques menés dans cette étude ont montré que les aciers borurés présentent une résistance à l'usure supérieure à celle des aciers non borurés en raison de leur grande dureté. Avec l'augmentation de la charge appliquée, les tests de friction ont révélé une augmentation de la perte de masse et une diminution du coefficient de friction. La perte de masse est liée notamment à l'apparition évidente de rainures verticalement et parallèlement à la direction de glissement, ainsi qu'à la présence importante de microcavités, de creux et de porosités.

S'agissant des tests de corrosion dans une solution NaCl (3.5%), ces derniers n'ont révélé aucun effet positif du traitement par boruration sur la résistance à la corrosion des trois aciers étudiés. Cet effet a été associé à la présence de porosité et de microfissures au sein des

couches FeB et Fe<sub>2</sub>B et à la réaction des atomes de bore avec les autres constituants chimiques des aciers, ce qui peut considérablement modifier leur morphologie et leur composition chimique et, ainsi, influencer de manière relative sur leur comportement à la corrosion.

L'étude du comportement tribocorrosif des aciers borurés a montré que ces derniers présentent une résistance à la corrosion inférieure à celle des matériaux non borurés. Ceci est associé à la présence de microfissures et de porosités sur les couches de borure et aux interactions chimiques entre les espèces contenant du bore. En outre, les courbes de polarisation de Tafel des matériaux soumis à la fois à la corrosion et à l'usure ont révélé que les densités des courants de corrosion augmentent par rapport à celles obtenues en appliquant uniquement une attaque par corrosion. Ceci est dû probablement à la détérioration du film passif d'oxyde. De plus, les tests de tribocorrosion ont mis en évidence l'effet positif des couches de borure qui induit un décalage des courbes de polarisation vers des potentiels de corrosion plus positifs contrairement aux courbes de polarisation de Tafel des aciers non borurés.

Le comportement tribologique étudié sous les conditions de corrosion des matériaux de l'étude, et évalué à travers leur COF, a révélé que les aciers non borurés sont significativement affectés par la présence du film passif à leur surface. De plus, la présence de couches très dures de FeB-Fe<sub>2</sub>B influe considérablement sur le comportement des aciers borurés, qui présente des valeurs de COF inférieures à celles obtenues pour les matériaux non borurés. En outre, les mesures de perte de masse dans les conditions de tribocorrosion des aciers étudiés ont montré que la perte de masse des matériaux borurés est remarquablement inférieure à celle des aciers non borurés, en raison principalement de leur grande dureté. Ces résultats ont montré que, même si les aciers borurés présentent des performances inférieures en corrosion, l'effet synergique entre la corrosion et l'usure entraîne une diminution de leurs pertes de masse en comparaison avec les matériaux non borurés. Ces résultats ont également été confirmés via les profils des surfaces.

De surcroît, les observations microscopiques effectuées sur les traces d'usure des matériaux borurés et non-borurés ont montré la présence de déformations plastiques notamment au bord de la trace d'usure, de rainures, de microfissures et de débris d'usure qui constituent des particules abrasives provoquant ensuite une action de coupe générant ainsi une perte de masse plus importante. Certaines petites piqûres ont pu être observées à l'intérieur et même à l'extérieur de la trace d'usure, en particulier pour les matériaux borurés.

La présence insignifiante de corrosion par piqûre a montré que la corrosion induite par l'usure est plus dominante dans la synergie entre l'usure et la corrosion.

D'autres parts, le comportement électrochimique des aciers de l'étude a été évalué dans un milieu HCl 1M, par différents techniques électrochimiques à savoir : les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette partie de travail nous a permis de conclure d'abord que les courbes de polarisation montrent que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) des aciers borurés 321 et FDMA est plus positif que celui des aciers non borurés avec un courant de corrosion plus faible ce qui montre l'effet positif de la boruration sur les propriétés anticorrosives de ces aciers. Pour l'acier 431, la résistance de l'échantillon non boruré est trouvée supérieure à celle de l'échantillon boruré en raison de la présence de microfissures et de porosités au sein du revêtement. Ces porosités diminuent significativement la résistance à la corrosion des couches de borure. De plus, L'inhibition la plus élevée a été estimée à 87,32% pour l'acier FDMA. Cependant, l'inhibition la plus basse a été estimée à 21,6 % pour l'acier 431. D'autres parts, les diagrammes d'impédance ont indiqué que la protection par boruration de l'acier 321 est limitée à de courtes périodes d'exposition dans les environnements de corrosion spécifiques.

Ce travail de thèse ouvre plusieurs perspectives, dont certaines pourraient faire l'objet de développement à court et moyen termes. Nous en citons quelques-unes :

- Etudier l'effet du temps de boruration sur le comportement nanomécanique et nanotribologique des aciers de l'étude ;
- Appliquer la boruration à d'autres types d'aciers ;
- Faire la caractérisation de tribocorrosion dans un milieu 1M HCl ;
- Evaluer l'efficacité de boruration en d'autres milieux d'étude ;
- Utiliser d'autres méthodes de boruration (par pâte, par fusion laser ...).

# *Références*

- [1] A. Khajuria, R. Kumar, R. Bedi, J. Swaminathan, D.K. Shukla. Albert, Impression creep studies on simulated reheated HAZ of P91 and P91B steels, *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*. 10 (2018) 50-56.
- [2] A.Khajuria, R.Bedi, R. Kumar, Investigation of Impression Creep Deformation Behavior of Boron-Modified P91 Steel By High-End Characterization Techniques, *Manufacturing Engineering*.(2019) 137-150, DOI: 10.1007/978-981-13-6287-310.
- [3] M.Akhtar,A.Khajuria, J.K. Sahu, J. Swaminathan,R. Kumar,R.Bedi, S.K. Albert, Phase transformations and numerical modelling in simulated HAZ of nanostructured P91B steel for high temperature applications, *Applied Nanoscience*. 8 (2018) 1669-1685.
- [4] O. Culha, M. Toparli, T. Aksoy, Estimation of FeB layer's yield strength by comparison of finite element modeling with experimental data, *Advances in Engineering Software*, 40 (2009) 1140-1147.
- [5] L.G. Yu, X.J. Chen, K.A. Khor, G. Sundararajan, FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: boride layer growth kinetics, *Acta Materialia*, 53 (2005) 2361-2368.
- [6] L.G. Yu, K.A. Khor, G. Sundararajan, Boriding Mild Steel Using the Spark Plasma Sintering (SPS) Technique, *Surface and Coatings Technology*, 157 (2002) 226-230.
- [7] C.H. Xu, J.K. Xi, W. Gao, Improving the mechanical properties of boronized layers by superplastic boronizing,*Journal of Materials Processing Technology*, 65 (1997) 94-98.
- [8] H.J. Hunger, G. Trute, Boronizing to produce wear-resistant surface layers, *Heat Treatment of Metals*, 21 (1994) 31-39.
- [9] B. Venkataraman, G. Sundararajan, The high speed sliding wear behavior of boronized medium carbon steel, *Surface and Coatings Technology*, 73 (1995) 177-184.
- [10] M. Kulka, N. Makuch, A. Piasecki, Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe<sub>2</sub>B iron borides produced by gas boriding of Armco iron, *Surface and Coatings Technology*, 325 (2017) 515-532.
- [11] M.Akhtar, A.Khajuria, S. Kumar, R.K. Gupta, S.K. Albert, Evolution of Microstructure during Welding Simulation of Boron Modified P91 Steel, *The Physics of Metals and Metallography*. 120 (2019) 672-685.
- [12] R. Kumar, R. Bedi, Metallurgical investigations on dual heat cycled boron alloyed P91 ferritic / martensitic steel. 2017, DOI: 10.13140/RG.2.2.18467.30241/2.
- [13] M.Akhtar, Metallurgical Characterisation of Simulated Heat Affected Zone in Boron Modified P91 Steel. Thesis 2017, DOI: 10.13140/RG.2.2.12593.68967/2.
- [14] I. Campos-Silva, J. Martínez-Trinidad, M.A. Doñu-Ruíz, G. Rodríguez-Castro, E.Hernández-Sánchez, O. Bravo-Bárceñas, Interfacial indentation test of FeB/Fe<sub>2</sub>B coatings. *Surface and Coatings Technology*. 206 (2011) 1809-1815.
- [15] M. Kulka, N. Makuch, P. Dziarski, A. Piasecki, A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding, *Ceramics International*. 40 (2014) 6083-6094.
- [16] N. Makuch, M. Kulka, M. Paczkowska, Nanomechanical properties of gas-borided layer produced on Nimonic 80A-alloy, *Ceramics International*. 43 (2017) 8255-8261.
- [17] N. Makuch, M. Kulka, M. Keddum, S. Taktak, V. Ataibis, P. Dziarski, Growth kinetics and some mechanical properties of two-phase boride layers produced on commercially pure titanium during plasma paste boriding, *Thin Solid Films*. 626 (2017) 25-37.
- [18] R. Mahmudi, A.Rezaee-Bazzaz, Superplastic indentation creep of Sn–Pb–Sb peritectic *Materials Letters*.59(2005)1705-1708.
- [19] P.N. Kamta, A. Mejias, F. Roudet, G. Louis, M. Touzin, D. Chicot, Indentation creep analysis of T22 and T91 chromium based steels, *Materials Science and Engineering A*.652 (2016)315-324.

- [20] N.Q. Chinh, P. Szommer, Mathematical description of indentation creep and its application for the determination of strain rate sensitivity, *Materials Science and Engineering: A*. 611 (2014) 333-336.
- [21] D. Chicot, D. Mercier, Improvement in depth-sensing indentation to calculate the universal hardness on the entire loading curve, *Mechanics of Materials*. 40 (2008) 171-182.
- [22] A.C. Fischer-Cripps, A simple phenomenological approach to nanoindentation creep, *Materials Science and Engineering: A*. 385(2004)74-82.
- [23] X.D. Hou, N.M. Jennett, Defining the limits to long-term nano-indentation creep measurement of viscoelastic materials, *Polymer Testing*. 70(2018) 297-309.
- [24] B. Beake, Modelling indentation creep of polymers: a phenomenological approach, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 39(2006) 4478-4485.
- [25] Y. Zhang, L. Yang, Z. Huang, J. Dai, Study on the Indentation Creep Behavior of Mg-4Al-RE-0.8Ca Magnesium Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 24(2015) 4290-4296.
- [26] C.L. Wang, M. Zhang, T.G. Nieh, Nanoindentation creep of nanocrystalline nickel at elevated temperatures, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 42 (2009) 115405.
- [27] Jayashree Das, P. S. Robi, M. Ravi Sankar, Indentation Creep Behavior of Nugget Zone of Friction Stir Welded 2014 Aluminum Alloy, *Materials Science and Engineering*. 346 (2018) 012017.
- [28] A. Khajuria, R. Kumar, R. Bedi, Characterizing Creep Behaviour of Modified 9Cr1Mo Steel by using Small Punch Impression Technique for Thermal Powerplants, *Journal of Mechanical and Mechanics Engineering*. 4(2018), DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.1453768>.
- [29] S. Taktak, Tribological behaviour of borided bearing steels at elevated temperatures, *Surface and Coatings Technology*, 201(2006), 2230-2239.
- [30] A. Motallebzadeh, E. Dilektasli, M. Baydogan, E. Atar, H. Cimenoglu, Evaluation of the effect of boride layer structure on the high temperature wear behavior of borided steels, *Wear*. 328-329 (2015) 110–114.
- [31] E. Garcia-Bustos, M.A. Figueroa-Guadarrama, G.A. Rodríguez-Castro, O.A. Gómez-Vargas, E.A. Gallardo-Hernández, I. Campos-Silva, The wear resistance of boride layers measured by the four-ball test, *Surface & Coatings Technology*. 215 (2013) 241–246.
- [32] F.P. Bowden, D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford Classic Series. United Kingdom, 2001.
- [33] S. Sen, U. Sen, C. Bindal, Tribological properties of oxidised boride coatings grown on AISI 4140 steel, *Materials Letters*. 60 (2006) 3481–3486.
- [34] S. Sharma, R.V. Taiwade, H. Vashishtha, S. Mukherjee, Microstructural characterization, mechanical properties and corrosion behaviour of pulsed current GTA welded bimetallic joints between superalloy C-276 and stabilized austenitic stainless steel grade 321, *Materials Research Express*. 6 (2018), DOI: [doi.org/10.1088/2053-1591/aae5ff](http://doi.org/10.1088/2053-1591/aae5ff).
- [35] Campos-Silva, et al., Tribocorrosion and cytotoxicity of FeB-Fe<sub>2</sub>B layers on AISI 316 L steel, *Surface and Coatings Technology*. 349 (2018) 986–997.
- [36] Y. Sun, V. Rana, Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics*. 129 (2011) 138-147.
- [37] Y. Kayali, A. Büyüksagis, Y. Yalçin, Corrosion and wear behaviors of boronized AISI 316 L stainless steel, *Met. Mater. Int.* 19 (2013) 1053-1061.
- [38] K. C. Tekin, U. Malayoglu, Assessing the Tribocorrosion Performance of Three Different Nickel-Based Superalloys, *Met. TribolLett.* 37 (2010) 563-572.
- [39] L. Yu, K.A. Khor, G. Sundararajan, Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 2849-2853.

- [40] A.K. Sinha, Boriding(Boronizing), ASM International, ASM Handbook., 4 (1991) 437-447.
- [41] M. Kulka, A. Pertek, Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting, *Applied Surface Science*, 214 (2003) 278-288.
- [42] O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan, Characterization of boronized layers on a XC38 steel, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3475-3482.
- [43] A. Graf von Matuschka, Boronizing, in, Carl Hanser Verlag Munich, Germany, 1980.
- [44] D. Tsipas, H. Noguera, J. Rus, Corrosion behaviour of boronized low carbon steel, *Materials chemistry and physics*, 18 (1987) 295-303.
- [45] A. Galibois, O. Boutenko, B. Voyzelle, Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers a haut carbone—I. *Technique des pates, Acta Metallurgica*, 28 (1980) 1753-1763.
- [46] A. Bonomi, R. Habersaat, G. Bienvenu, Electrochemical boriding of nitriding steel in molten salts, *Surface Technology*, 6 (1978) 313-319.
- [47] V. Daněk, K. Matiašovský, Influence of temperature on the rate of formation of boride layers in electrolytic boriding from fused salts, *Surface Technology*, 5 (1977) 65-72.
- [48] K. Matiašovský, M. Chrenková-Paučírová, P. Fellner, M. Makyta, Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts, *Surface and Coatings Technology*, 35 (1988) 133-149.
- [49] P. Rogers, I. Hutchings, J. Little, Coatings and surface treatments for protection against low-velocity erosion-corrosion in fluidized beds, *Wear*, 186 (1995) 238-246.
- [50] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J. Garcia, O. Bautista, G. Kelemenis, Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process, *Materials Science and Engineering: A*, 352 (2003) 261-265.
- [51] P. Goeriot, R. Fillit, F. Thevenot, J. Driver, H. Bruyas, The influence of alloying element additions on the boriding of steels, *Materials Science and Engineering*, 55 (1982) 9-19.
- [52] M. Carbucicchio, G. Sambogna, Influence of chromium on boride coatings produced on iron alloys, *Thin Solid Films*, 126 (1985) 299-305.
- [53] S. Taktak, Tribological behaviour of borided bearing steels at elevated temperatures, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 2230-2239.
- [54] I. Ozbek, C. Bindal, Mechanical properties of boronized AISI W4 steel, *Surface and Coatings Technology*, 154 (2002) 14-20.
- [55] Z. Nait Abdellah, Caractérisation physico-chimiques, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures sur des substrats métalliques, in, UMMTO, 2012.
- [56] E. Atık, U. Yunker, C. Meriç, The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels, *Tribology International*, 36 (2003) 155-161.
- [57] G. Kartal, O. Kahvecioglu, S. Timur, Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 3590-3593.
- [58] N. Suwattananont, R. Petrova, J. Zunino, D. Schmidt, Surface treatment with boron for corrosion protection, in: *Proceedings of 2005 Tri-Service Corrosion Conference*, 2005.
- [59] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. VillaVelazquez, R. Escobar, N. López, Growth kinetics of boride layers: a modified approach, in: *Defect and Diffusion Forum*, Trans Tech Publ, 2007, pp. 79-86.
- [60] I. Mejía-Caballero, J. Martinez-Trinidad, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández, O. Herrera-Soria, I.C. Silva, Electrochemical evaluation of corrosion on

borided and non-borided steels immersed in 1 M HCl Solution, *Journal of materials engineering and performance*, 23 (2014) 2809-2818.

[61] F. Mohs, *Treatise on mineralogy: Or, The natural history of the mineral kingdom*, Edinburgh and Hurst, A. Constable and Co., Vol. 1, London, 1825.

[62] J. A. Brinell, *Researches on the Comparative Hardness of Acid and Basic Open-Hearth Steel at Various Temperatures, by Means of " Ball Testing."*, *Iron Steel*, vol. 9, pp. 16–19, 1905.

[63] R. Rezakhanlou, *L'essai de dureté: un essai mécanique à part entière*, Direction E.D.F, 1993.

[64] D. Tabor, *The hardness and strength of metals*, *J. Inst. Met.*, vol. 79, pp. 1–18, 1951.

[65] S.I. Bulychev, V.P. Alekhin, M.Kh. Shorshorov, A.P. Ternovskij and G.D. Shnyrev, *Determination of Young modulus by the hardness indentation diagram*, *Zavod. Lab.*, vol. 41, pp. 1137–1140, 1975.

[66] S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, M. Kh. Shorshorov and A. P. Ternovskii, *Mechanical properties of materials studied from kinetic diagrams of load versus depth of impression during microimpression*, *Strength Mater*, vol. 8, pp. 1084–1089, 1976.

[67] I. N. Sneddon, *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*, *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, pp. 47–57, May 1965.

[68] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 006/001 1992.

[69] I. C. Choi, B. G. Yoo, Y. J. Kim, Moo-Young Seok, Yinmin Wang and Jae-il Jang, *Estimating the stress exponent of nanocrystalline nickel: Sharp vs. spherical indentation*, *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 4, pp. 300–303, Aug. 2011.

[70] N. Q. Chinh and P. Szommer, *Mathematical description of indentation creep and its application for the determination of strain rate sensitivity*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 611, pp. 333–336, Aug. 2014.

[71] R. Mahmudi and A. Rezaee-Bazzaz, *Superplastic indentation creep of Sn–Pb–Sb peritectic*, *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 13, pp. 1705–1708, Jun. 2005.

[72] D. Chicot and D. Mercier, *Improvement in depth-sensing indentation to calculate the universal hardness on the entire loading curve*, *Mech. Mater.*, vol. 40, no. 4–5, pp. 171–182, Apr. 2008.

[73] A. C. Fischer-Cripps, *A simple phenomenological approach to nanoindentation creep*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 385, no. 1–2, pp. 74–82, Nov. 2004.

[74] G. E. Dieter, *Elements of the theory of plasticity*, *Mech. Metall.*, pp. 76–79, 1988.

[75] R. Z. Valiev, M. Y. Murashkin, A. Kilmametov, B. Straumal, N. Q. Chinh and T. G. Langdon, *Unusual super-ductility at room temperature in an ultrafine-grained aluminum alloy*, *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 4718–4724, Sep. 2010.

[76] S. H. Xia, J. Wang, J. T. Wang and J. Q. Liu, *Improvement of room-temperature superplasticity in Zn–22wt.%Al alloy*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 493, pp. 111–115, Oct. 2008.

[77] N. Q. Chinh, P. Szommer, T. Csanádi and T. G. Langdon, *Flow processes at low temperatures in ultrafine-grained aluminum*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 434, pp. 326–334, Oct. 2006.

[78] M. A. Meyers, A. Mishra and D. J. Benson, *The deformation physics of nanocrystalline metals: experiments, analysis, and computations*, *Jom*, vol. 58, pp. 41–48, 2006.

[79] B. Beake, *Modelling indentation creep of polymers: a phenomenological approach*, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 20, pp. 4478–4485, Oct. 2006.

- [80] M. Vandamme and F.-J. Ulm, Viscoelastic solutions for conical indentation', *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, pp. 3142–3165, May 2006.
- [81] S. A. Hackney, K. E. Aifantis, A. Tangtrakarn and S. Shrivastava, Using the Kelvin–Voigt model for nanoindentation creep in Sn-C/PVDF nanocomposites', *Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 1161–1166, Oct. 2012.
- [82] B. Tang and A. H. W. Ngan, Accurate measurement of tip–sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials', *J. Mater. Res.*, vol. 18, pp. 1141–1148, 2003.
- [83] A. H. W. Ngan, H. T. Wang, B. Tang and K. Y. Sze, Correcting power-law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth-sensing indentation', *Int. J. Solids Struct.*, vol. 42, pp. 1831–1846, Mar. 2005.
- [84] G. Kermouche, J. L. Loubet and J. M. Bergheau, Cone indentation of time-dependent materials: The effects of the indentation strain rate', *Mech. Mater.*, vol. 39, pp. 24–38, Jan. 2007.
- [85] J. Lemaître and J. L. Chaboche, *Mécanique des matériaux solides*', Éd. Dunod. Paris, 1988.
- [86] K. L. Johnson, The correlation of indentation experiments', *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 18, pp. 115–126, 1970.
- [87] W.-B. Li, J. L. Henshall, R. M. Hooper and K. E. Easterling, The mechanisms of indentation creep, *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, pp. 3099–3110, 1991.
- [88] H. J. Frost and M. F. Ashby, *Deformation mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*. Pergamon press, 1982.
- [89] A.V. J. Philibert, Y. Bréché, P. Combrade, *Métallurgie du minerai au matériau*, Edition Masson, (1998).
- [90] W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, Cathodique corrosion protection, Theory and practice of Electrochemical protection processes, *Corrosion and Electrochemical Corrosion Protection*, in, Elsevier Science (USA), 1997.
- [91] H. Boulemche, *Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel*, Université de Skikda, (2006).
- [92] I. Vervisch-Fortuné, Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [93] M. Boulkroune, Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, in, Constantine: Université de Constantine, Doctorat, 2014.
- [94] R. MEHIBEL, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium, (2008).
- [95] R. Y, Synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphonique et mise en évidence de leur acidité affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion, Université de Sétif, Mémoire de Magister, (2012).
- [96] O. Amel, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement, in, Université Mohamed Cherif Mesaadia de Souk Ahras(2008).
- [97] D. Kolb, C. Franke, Surface states at the metal-electrolyte interface, *Applied Physics A*, 49 (1989) 379-387.
- [98] M. Mekkaoui Alaoui, Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton, (2014).
- [99] H. Abderrahmane, Etude De L'effet De La Température Sur La Corrosion De L'acier Xc52 En Présence Du Sulfarlem Et Leur Sel Correspondent Dans Un Milieu H2SO4 20%, (2013).
- [100] P.J. Cunat, Aciers inoxydables propriétés. Résistance à la corrosion, *Techniques de l'Ingénieurs*, M 4 541 (2000).

- [101] C. Defontaine, Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré, (2011).
- [102] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Springer, 2004.
- [103] s. Simard, étude des mécanismes de corrosion de l'acier doux 1024 en milieux légèrement alcalins, (1998).
- [104] L. Yahia, Etude de la corrosion localisée par piqures des aciers inoxydables 304L et 430, (2013).
- [105] S.D. Cramer, B.S. Covino, Corrosion: fundamentals, testing and protection, ASM international, 2003.
- [106] s. Souhila, synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction universite ferhat abbas-setif, (2010).
- [107] F.O. Aramide, Corrosion inhibition of AISI/SAE steel in a marine environment, Leonardo journal of sciences, 15 (2009) 47-52.
- [108] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, PPUR presses polytechniques, 1997.
- [109] G.P. Legry, Corrosion - Vieillissement, Techniques de l'ingénieur, COR12 v1 (2003).
- [110] R. Collee, Corrosion Marine, Editions Cebedoc, Liege, (1975).
- [111] B. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique, PPUR presses polytechniques, 2004.
- [112] T. Yazid, Étude du comportement d'un dépôt d'acier inoxydable obtenu par projection thermique sur acier XC 38, mémoire de magister, (2013).
- [113] M. Barbalat, Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées, in, Université de La Rochelle, 2012.
- [114] C.H.T. F. Mansfeld, Corrosion. Sci, (2005).
- [115] C. Leroux, traitements thermo-chimiques superficielles présentation et classification, Techniques de l'Ingénieur, M1221 (2011).
- [116] G. Jean-Marie, Frottement, usure et lubrification tribologie ou science des surfaces, éditions eyrolles, 2000.
- [117] G. Amontons, De la résistance causée dans les machines, Mémoires de l'Académie Royale A, publié dans Histoire de l'Académie Royale des Sciences, 19/12/1699, p. 1732, 206-227.
- [118] P. (DE LA) Hire, Sur le frottement des machines. Histoire de l'Académie Royale, A, (1969)128-134.
- [119] J.T. Desaguliers, Some Experiments concerning the Cohesion of Lead, Philosophical Transactions of Royal Society, n° 33 (1724)345-347.
- [120] S. Vince, The Motion of Bodies affected by Friction, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, (1785) 165-189.
- [121] L. Euler, Sur le frottement des corps solides; Sur la diminution de la résistance du frottement, Mémoires de l'Académie des sciences de Berlin, 1750, IV (1874)122-132 et 133-148.
- [122] C.A. Coulomb, Théories des machines simples, en ayant égard au frottement de leurs parties et à la roideur des cordages, Mémoire de Mathématique et de Physique de l'Académie Royale, Paris, (1875), X, p. 161-342. Nouvelle édition: Paris, Bachelier, 1821.
- [123] F.P. Bowden, D. Tabor, Friction and Lubrication of Solids. Oxford: Clarendonpress, 1950.
- [124] G.A. Hirn, Sur les principaux phénomènes qui présentent les frottements médiats, Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, n° 26(1855)188-277.
- [125] N. P. Petrov, Neue Theorie der Reibung, mit Genehmigung des Verfassers aus dem

Russischen übersetzt von L. Wurzel, Hamburg und L. Voss, 1887.

- [126] O. Reynolds, On the Theory of Lubrication and its Applications to Mr. Beauchamp Tower's Experiments, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, n°177 (1886) 157-234.
- [127] R. Stribeck, Characteristics of Plain and Roller Bearings, Zeit. Ver. Deut. Ing., n°46 (1902) p. 1341-1348, p. 1432-1438, p. 1463-1470.
- [128] W.B.Hardy, I.Doubleday, Boundary Lubrication, Proceedings of the Royal Society of London (1922) 550-574.
- [129] J.T. Burwell and C.D. Strang, J. of applied Physics, Vol 13N°1(janvier 1952) 18-27.
- [130] R.L. Burwell, B.k.S.Jr.Shin, and H.C Rowlinson, J. Am. Chem. Soc 79 (1957)5142.
- [131] B. Ugo, Du frottement à la tribologie : survol historique, union des professeurs de physique et de chimie, Département de physique « A. Volta », Université de Pavie – Italie vol 101(2007) 1137-1154.
- [132] D. DOWSON, History of Tribology. 2nd édition.Londres et Bury St Edmonds, UK : Professional Engineering Publishing, 1998.
- [133] <http://tpmattitude.fr/default.html>
- [134] J.M.Georges, Frottement, usure et lubrification. Paris : Eyrolles et CNRS Editions, Sciences et techniques de l'ingénieur, (2000)424.
- [135] T.Mang, K.Bobzin, T.Bartels, Industrial Tribology, Weinheim, Germany, Willey-VCH Verlag GmbH, 2011
- [136] F.P Bowden, D.Tabor, Friction and Lubrication of Solids, Part II. Oxford: Clarendon press, 1964, 544 p.
- [137] M.C.Dubourg, Y.Berthier, and L.Vincent, Cracking under fretting fatigue: damage prediction under multiaxial fatigue. Journal of Strain Analysis, special issue n°6 37 (2002)519-533.
- [138] J.Lemaitre, J.L.Chaboche, Mécanique des matériaux solides. 2nd ed. Paris :DunodBordas (1988) 544.
- [139] H.C Meng., K.C Ludema. Wear models and predictive equations: their form and content. Wear 181-183(1995)443-457.
- [140] J.F. Archard, Contact and Rubbing of Flat Surfaces, Journal of Applied Physics, n°24 (1953) 981-988.
- [141] M. Ridlova, Comportement en tribocorrosion des aciers inoxydables AISI 321 et Duplex 22-05 en environnements aqueux. Thèse de doctorat, 2003, Ecole Centrale Paris.
- [142] P. Kubecka, Etude de comportement d'allages passivables, acier duplex et alliage en fer-nickel, soumis à l'action combinée du frottement et de la corrosion. Thèse de doctorat, 1998, Ecole Centrale Paris: Paris.
- [143] P. Ponthiaux, F. Wenger, C. Richard, Tribocorrosion. Techniques de l'ingénieur, 2007. COR 60: p. 2-21.
- [144] J. P. Celis, P. Ponthiaux, Tribocorrosion. Wear, 2006. 261: p. 937 - 938.
- [145] D. Landolt, Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion. Journal of Physics D, 2006. 39: p. 3121 - 3127.
- [146] J. P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, Tribo - corrosion of materials: interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces. Tribology International 2006. 41: p. 939 - 946.
- [147] S. Mischler, P. Ponthiaux, A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina / stainless steel contacts in sulphuric acid. Wear, 2001. 248: p. 211 - 225.
- [148] M. T. Mathew, P. Srinivasa Pai, R. Pourzal, A. Fischer, M. A. Wimmer, Significance of tribocorrosion in biomedical applications: overview and current status. Advances in Tribology, 2009. 2009: p. 1 - 12.

- [149] A. Ambard, Etude bibliographique de l'usure par tribocorrosion. Rapport Electricité de France, 2003.
- [150] M. Godet, Third - bodies in tribology. *Wear*, 1990. 136: p. 29 - 45.
- [151] P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, Tribocorrosion behaviour of Fe - 17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions. *Tribology International*, 1999. 32(6): p. 295 - 303.
- [152] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril, Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear*, 2004. 256: p. 517–524.
- [153] S. Mischler, Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. *Tribology International*, 2008. 41: p. 573 - 583.
- [154] S. Mischler, ed. *Electrochemical control of wear: a third body approach*. Proceedings of the 21st Leeds Lyon symposium on tribology. 2003, Elsevier: Amsterdam.
- [155] M. Godet, Y. Berthier, J. Lancaster, L. Vincent, Wear modeling: Using fundamental understanding or practical experience. *Wear*, 1991. 149 (325 - 340).
- [156] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, 7(1992)1564-1583.
- [157] V.I. Dybkov, R. Siderko, L.V. Goncharuk, V.G. Khoruzha, and A.V. Samelyuk, Microstructure, Growth Kinetics, and Abrasive Wear Resistance of Boride Layers on Fe30% Cr Alloy, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 51 (2013) 518-530.
- [158] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, O. Bravo-Barcenas, M.A. Doño-Ruiz, D. Bravo-Barcenas, C. Tapia-Quintero, and M.Y. Jimenez-Reyes, Formation and Kinetics of FeB/Fe<sub>2</sub>B Layers and Diffusion Zone at the Surface of AISI, 316 Borided Steels, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) 403-412.
- [159] K. Genel, Boriding kinetics of H13 steel, *Vacuum*. 80 (2006) 451-457.
- [160] Y. Kayali, A. Buyuksagis, I. Gunes, Y. Yalcin, Investigation of corrosion behaviour sat different solutions of boronized AISI, 316 l stainless steel, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 49(2013) 348-358.
- [161] K.W Lee, K.H Kim, J.Y Kim, D. Kwon, Derivation of tensile flow characteristics for austenitic materials from instrumented indentation technique, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 41 (2008) 074014.
- [162] J. Wu, Y. Pan, J. Pi, On indentation creep of two Cu-based bulk metallic glasses via nanoindentation, *Physica B: Condensed Matter*. 421 (2013): 57-62.
- [163] Y.J. Liu, B. Zhao, B.X. Xu, Z.F. Yue, Experimental and numerical study of the method to determine the creep parameters from the indentation creep testing, *Materials Science and Engineering A*, 456 (2007) 103-108.
- [164] I.C. Choi, B.G. Yoo, Y.J. Kim, M.Y. Seok, Y. Wang, J. Jang, Estimating the stress exponent of nanocrystalline nickel: Sharp vs. spherical indentation, *Scripta Materialia*, 65 (2011):300-303.
- [165] B. Tang, A. H. W. Ngan, Accurate measurement of tip-sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials, *Journal of Materials Research*. 18(2003) 1141-1148.
- [166] J.A Nelder, R. Mead, A simplex method for function minimization, *The Computer Journal*. 7(1965) 308-313.
- [167] D. Tabor, The hardness and strength of metals, *Journal of the Institute of Metals*. 79 (1951): 1-18
- [168] N. Wang, Z.R. Wang, K.T. Aust, U. Erb, Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique, *Materials Science and Engineering A*, 237 (1997) 150-158.
- [169] W.M. Yin, S.H. Whang, R. Mirshams, C.H. Xiao, Creep behavior of nanocrystalline nickel at 290 and 373 K, *Materials Science and Engineering A*. 301 (2001) 18-22.

- [170] A. Tricoteaux, G. Duarte, D. Chicot, E. Le Bourhis, E. Bemporad, J. Lesage, Depth-sensing indentation modeling for determination of Elastic modulus of thin films, *Mechanics of Materials*, 42(2010)166-174.
- [171] A. Leyland and A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear*. 246 (2000): 1-11.
- [172] H. Tavakoli, S.M. Mousavi Khoie, An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion, *Mater. Chem. Phys.*, 124(2010) 1134-1138.
- [173] I. Özbek, B.A. Konduk, C. Bindal, A.H. Ucisik, Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant, *Vacuum*. 65 (2002) 521–525.
- [174] I. Mejía-Caballero, M. Palomar-Pardavé, J. Martinez Trinidad, M. Romero-Romo, R.P. Pasten-Borja, L. Lartundo-Rojas, et al., Corrosion behavior of AISI 316 L borided and non-borided steels immersed in a simulated body fluid solution. *Surface and Coatings Technology*. 280(2015) 384-395.
- [175] I. Campos, M. Palomar, A. Amador, R. Ganem, J. Martinez, Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2006) 2438-2442.
- [176] H. Salhi, A. Chilali, M. E. Djeghlal, A. Omar, A. Montagne, A. Mejias, A. Iost, Indentation creep and tribological characterization of AISI 321, AISI 431 and FDMA borided and non-borided steels, *Materials Research Express*. 2019, Doi.org/10.1088/2053-1591/ab2c98.
- [177] H. Tavakoli, S.M. Khoie, An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion, *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) 1134-1138.
- [178] J. Jiang, Y. Wang, Q. Zhong, Q. Zhou, L. Zhang, Preparation of Fe<sub>2</sub>B boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology*. 206 (2011) 473-478.
- [179] G.K. Kariofillis, G.E. Kiourtsidis, D.N. Tsipas, Corrosion behavior of borided AISI H13 hot work steel, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 19-24.
- [180] E. Banczek, P. Rodrigues, I. Costa, The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008).
- [181] B. Sivakumar, L.C. Pathak, R. Singh, Fretting corrosion response of boride coated titanium in Ringer's solution for bio-implant use: Elucidation of degradation mechanism, *Tribology International*. 127 (2018) 219-230.
- [182] N. Lin, M. Li, J. Zou, X. Wang, B. Tang, Study on fabrication and corrosion resistance of Ni-based alloy coating on P110 steel by electro spark deposition, *Journal of materials engineering and performance*, 22 (2013) 1365-1370.
- [183] Y. Kayali, A. Büyüksağış, I. Güneş, Y. Yalçın, Investigation of corrosion behaviors at different solutions of boronized AISI 316L stainless steel, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49 (2013) 348-358.
- [184] S. Ahn, Y. Choi, J. Kim, J. Han, A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002) 319-326.
- [185] S. Alavi, C. Dehghanian, P. Taheri, Investigation of corrosion behaviour of carbon steel coated by pulsed plasma electrolytic boronising technique in 3· 5 wt-% NaCl aqueous solution, *Surface Engineering*, 27 (2011) 509-514.

# **Annexes**

## Profilométrie optique

La rugosité de surface est une caractéristique importante à étudier. En plus de son influence sur l'aspect visuel et brillant et sur la sensation au toucher de la surface, il existe une relation directe entre la rugosité, les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du revêtement.

En général, un profil d'état de surface peut être décomposé en écarts géométriques de 3 ordres : écart de forme, d'ondulation et de rugosité périodique. L'état de surface est décrit suivant des paramètres attribués à chaque écart géométrique. Un profilomètre optique est un appareil qui permet généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2D et 3D. Il utilise par exemple l'interférométrie en lumière blanche comme principe de base pour réaliser des mesures à haute résolution de surfaces étudiées en 3D. L'objectif est composé d'un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs est la surface de l'échantillon (Figure A). Le miroir représente le voisinage d'un point à la surface de l'échantillon réfléchissant la lumière. L'interféromètre est utilisé en coin d'air, c'est-à-dire que les miroirs ne sont pas parfaitement orthogonaux. Le caractère ondulatoire de la lumière est à l'origine d'interférences lumineuses, là où les ondes se superposent mais uniquement pour une distance très précise entre les deux miroirs. Les franges d'interférence sont observées sur la surface à analyser et correspondent alors à des points de même altitude.

Lors de l'acquisition, l'objectif muni de l'interféromètre balaye une hauteur correspondant au relief de l'échantillon. Le système est muni d'un détecteur de franges qui identifie les points situés à la même altitude. Le profilomètre fournit alors une carte de profilométrie de la surface analysée où chaque point  $(x, y)$  est associé à une hauteur  $(z)$ .

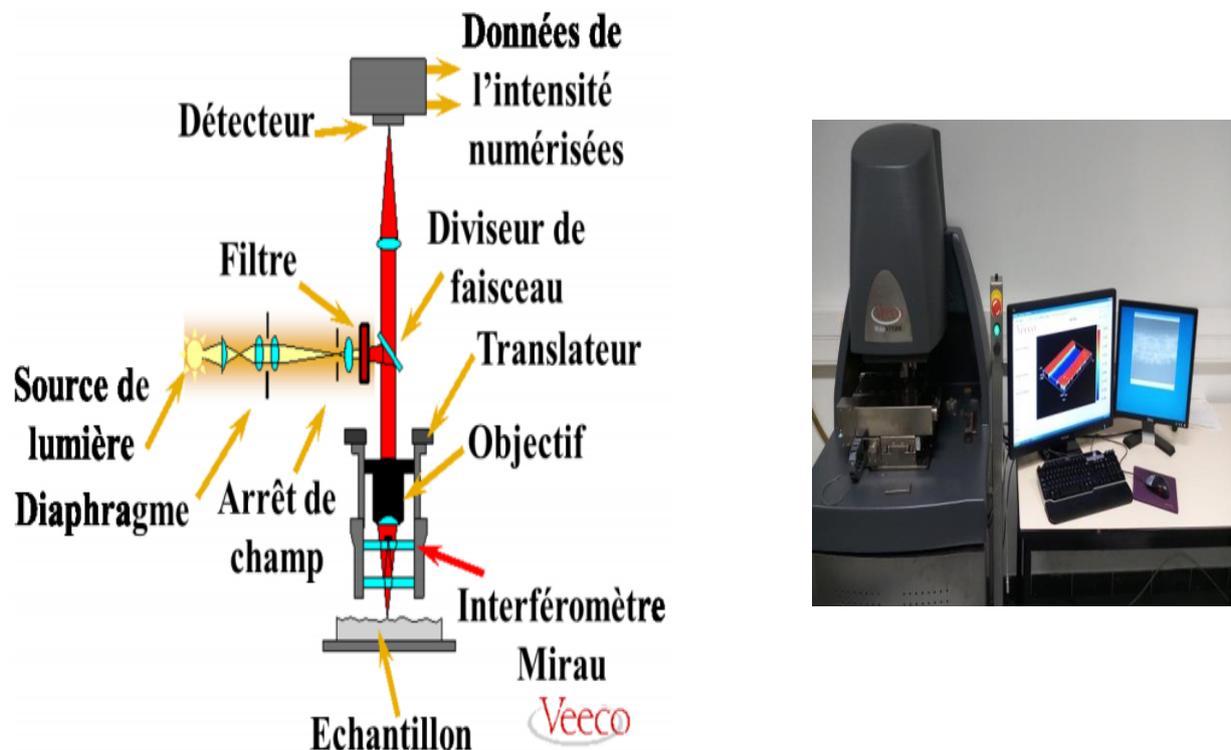


Figure A Schéma des composants du profilomètre optique VEECO-NT-9300

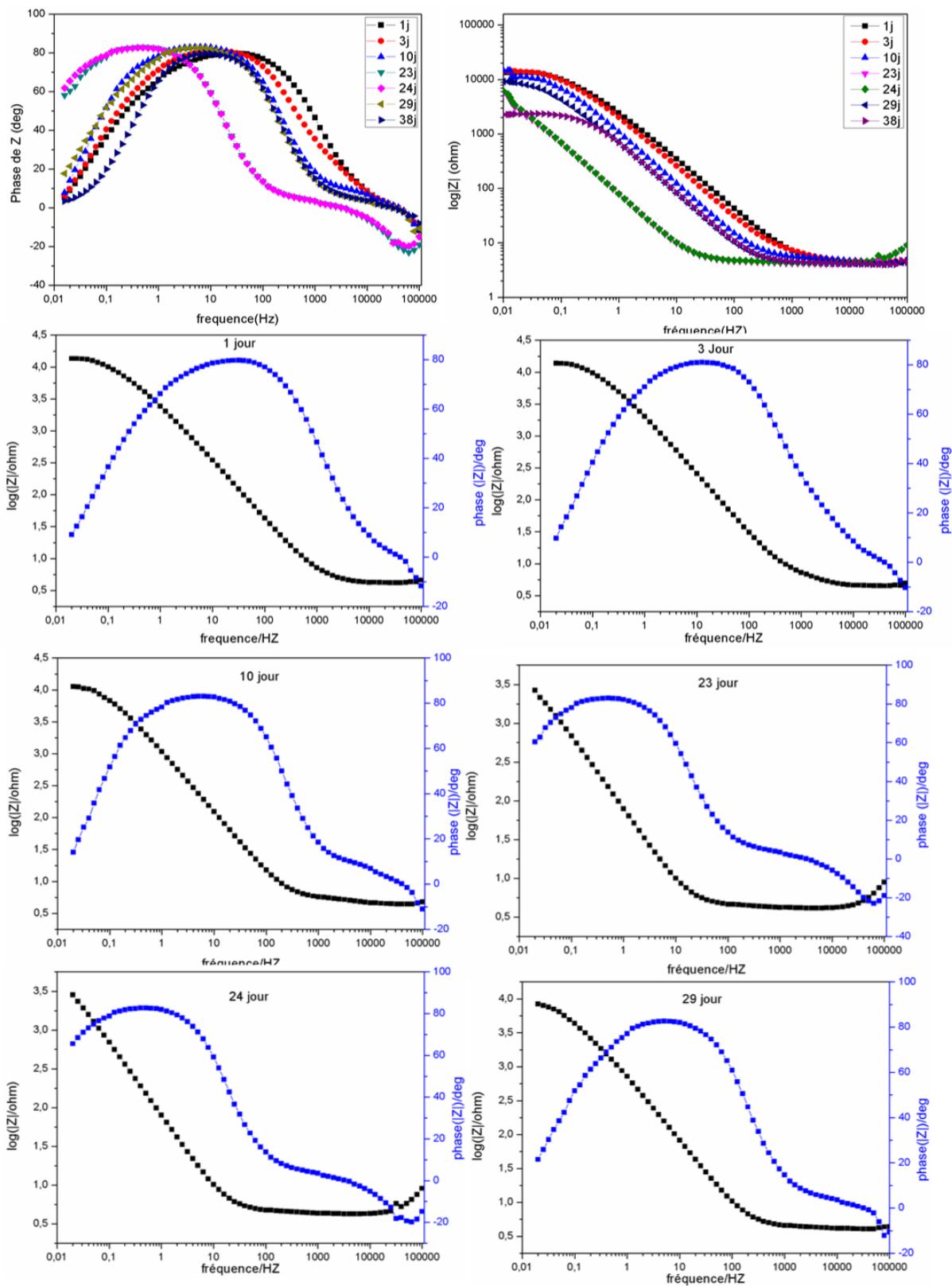


Figure B.1 Diagramme de Bode pour 321 boruré pour différents périodes d'exposition

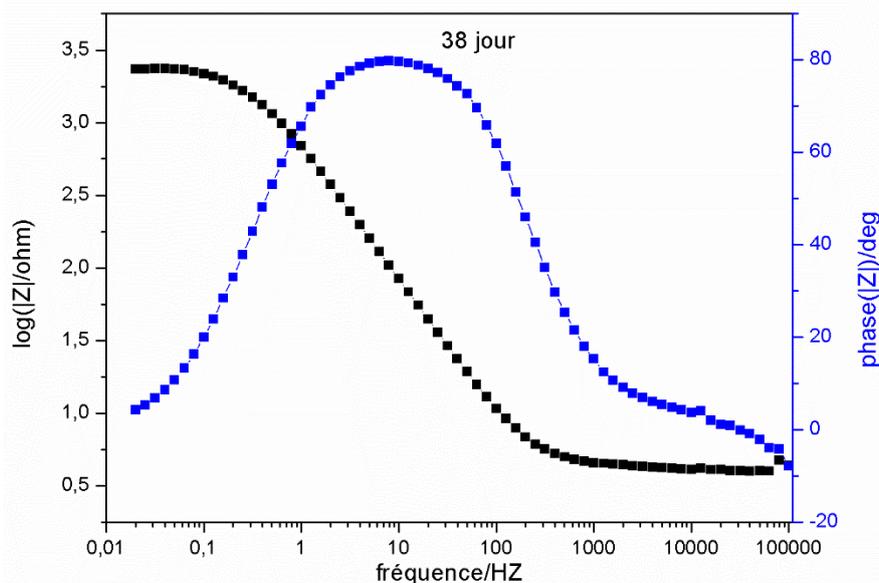


Figure B.2 Diagramme de Bode pour 321 boruré pour différents périodes d'exposition (suite)

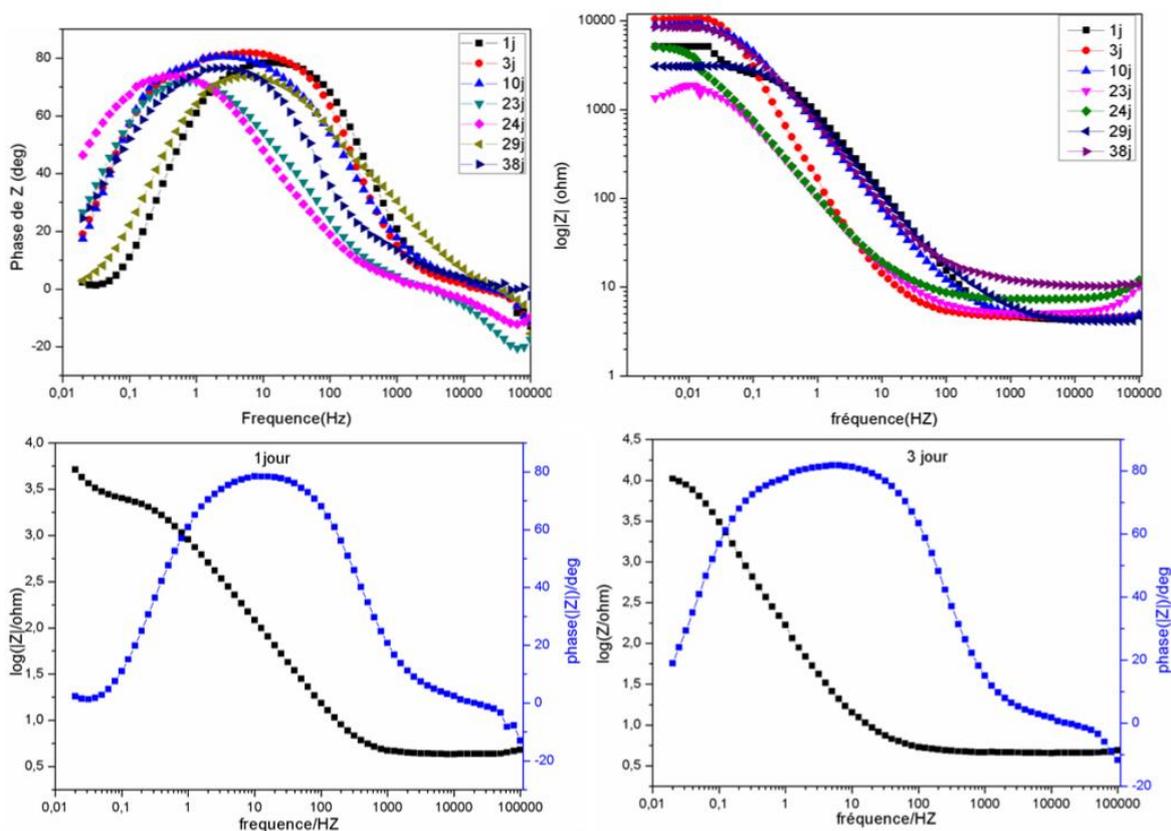


Figure B.3 Diagramme de Bode pour 321 non boruré pour différents périodes d'exposition

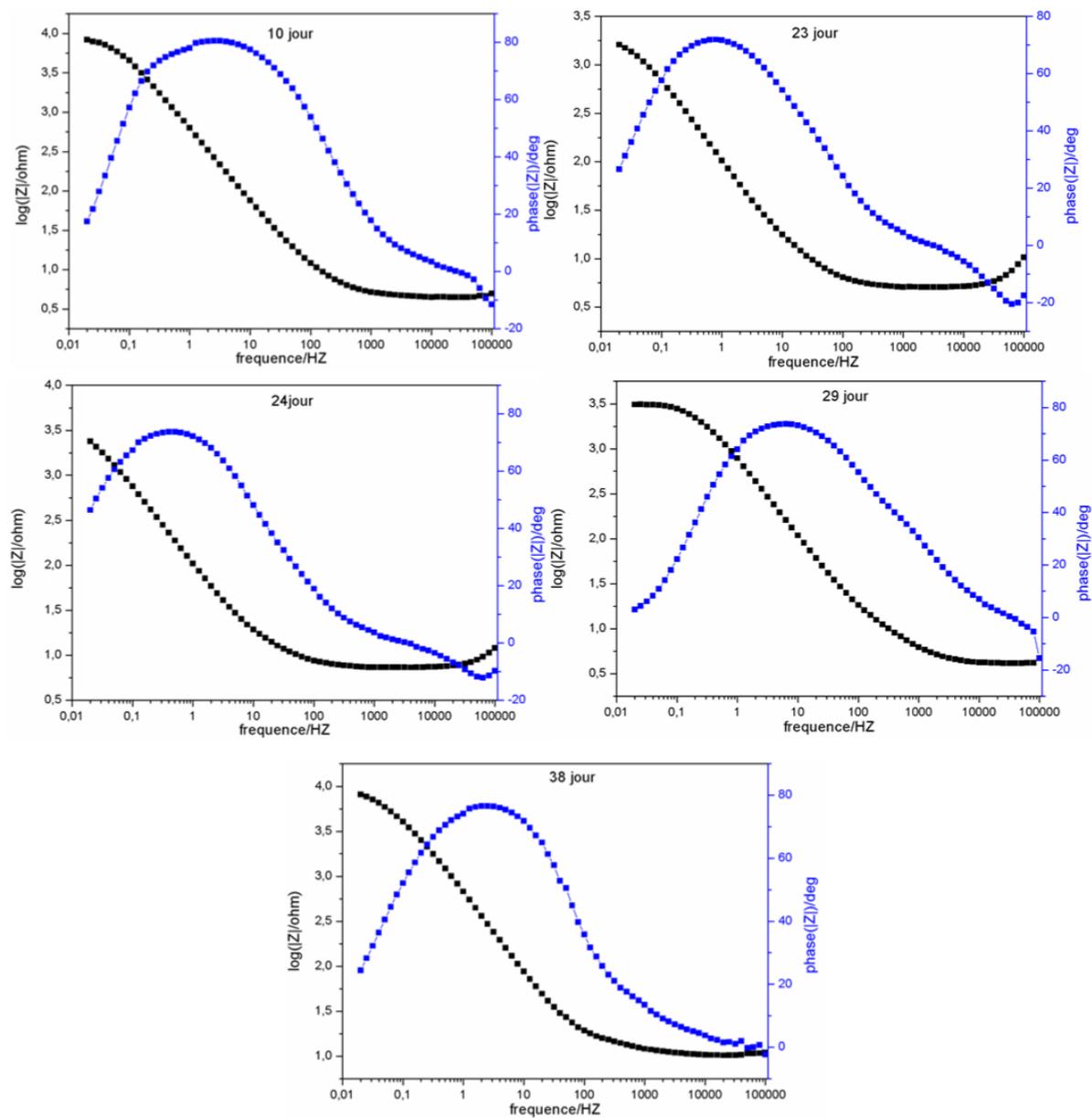


Figure B.4 Diagramme de Bode pour 321non boruré pour différents périodes d'exposition (suite)

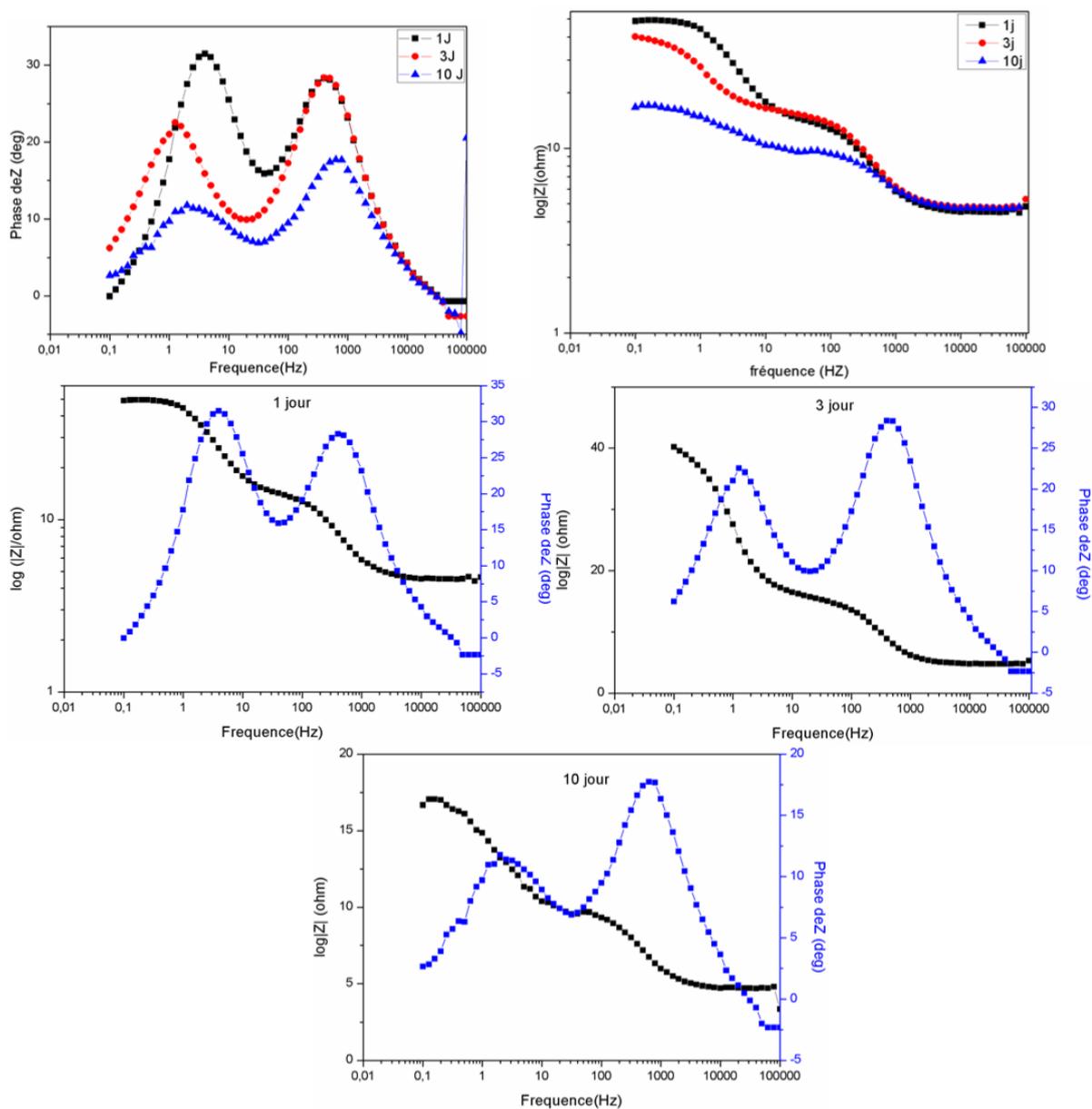


Figure B.5 Diagramme de Bode pour 431 boruré pour différents périodes d'exposition

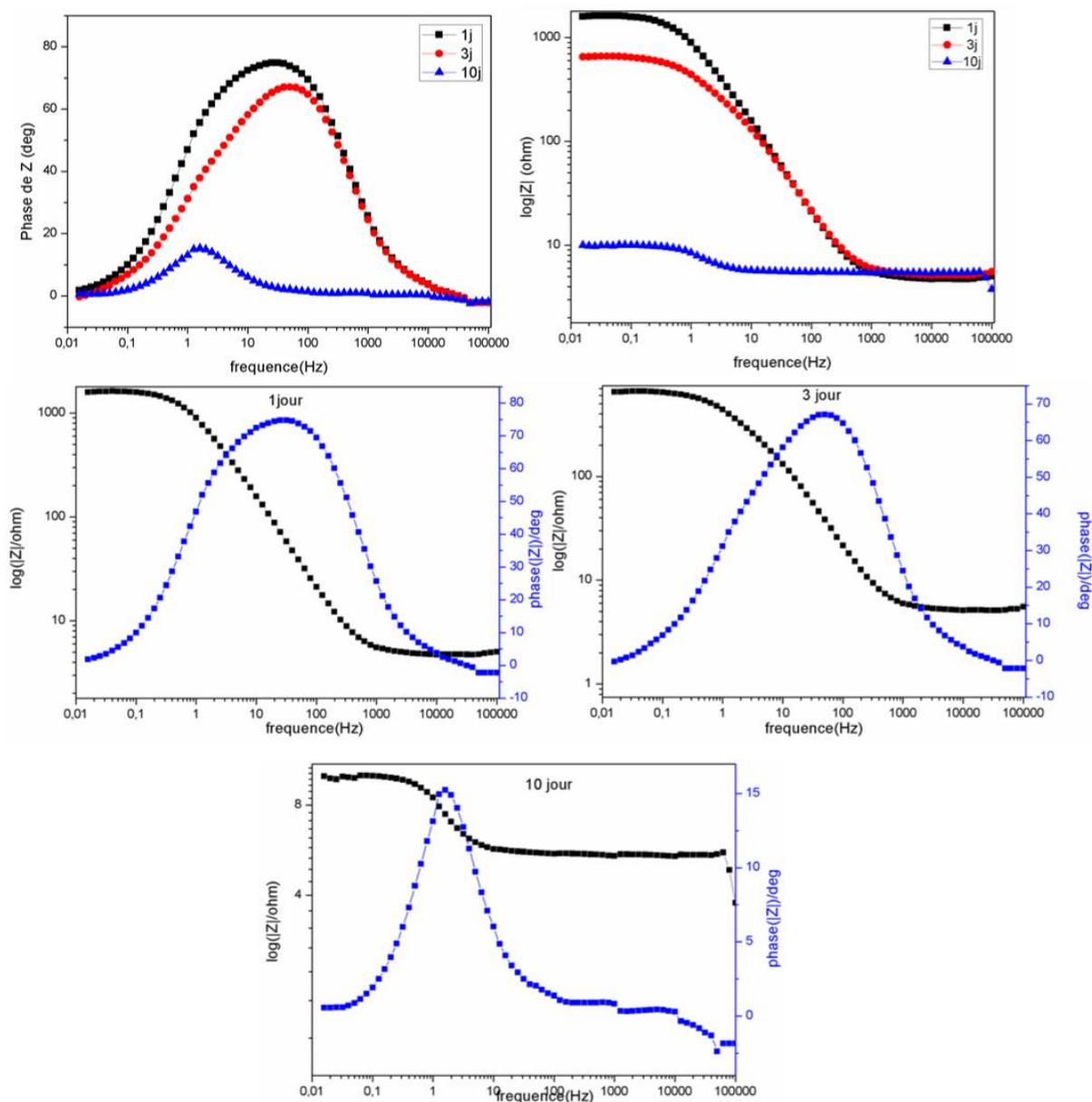


Figure B.6 Diagramme de Bode pour 431 non boruré pour différents périodes d'exposition

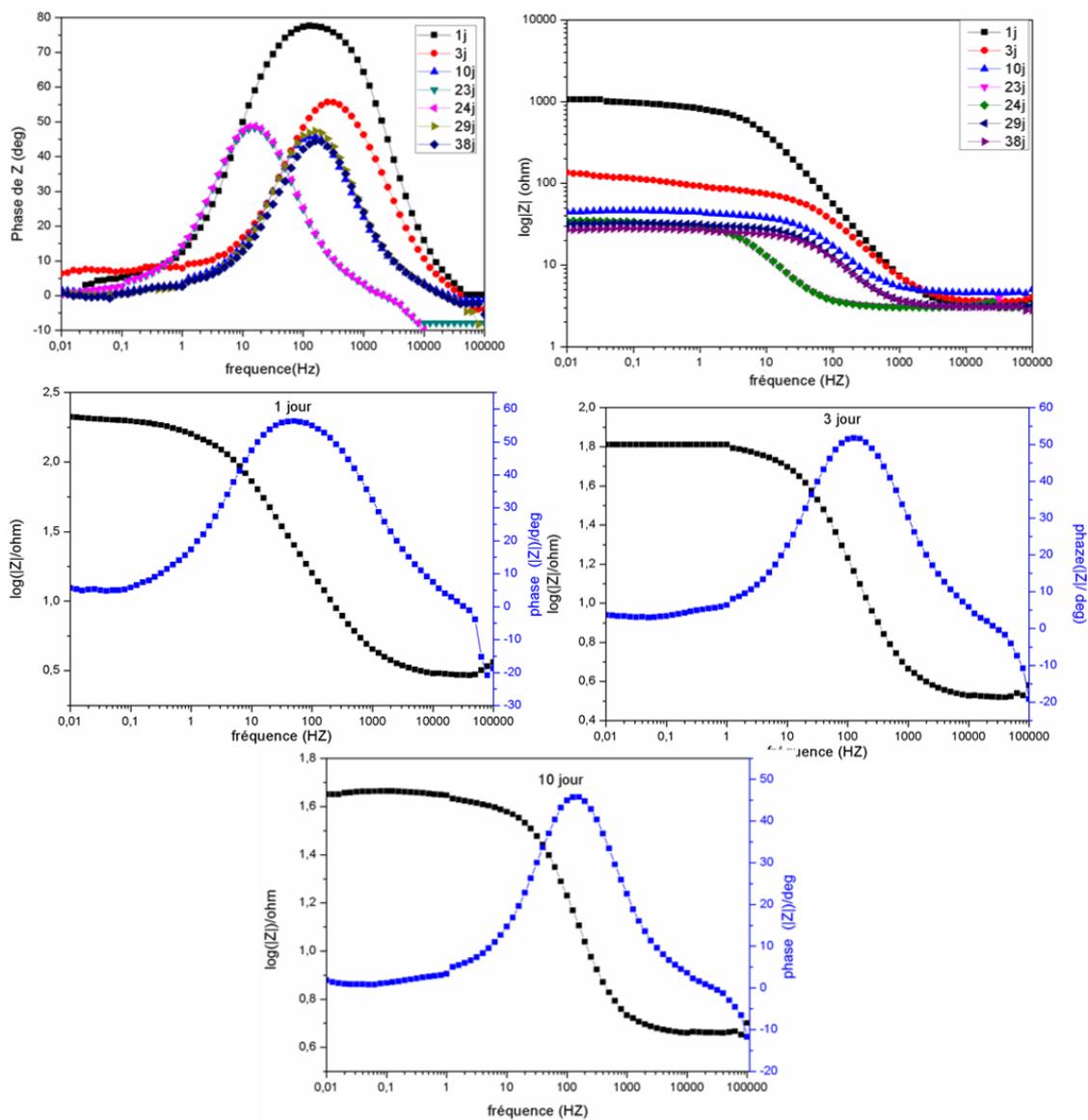


Figure B.7 Diagramme de Bode pour FDMA boruré pour différents périodes d'exposition

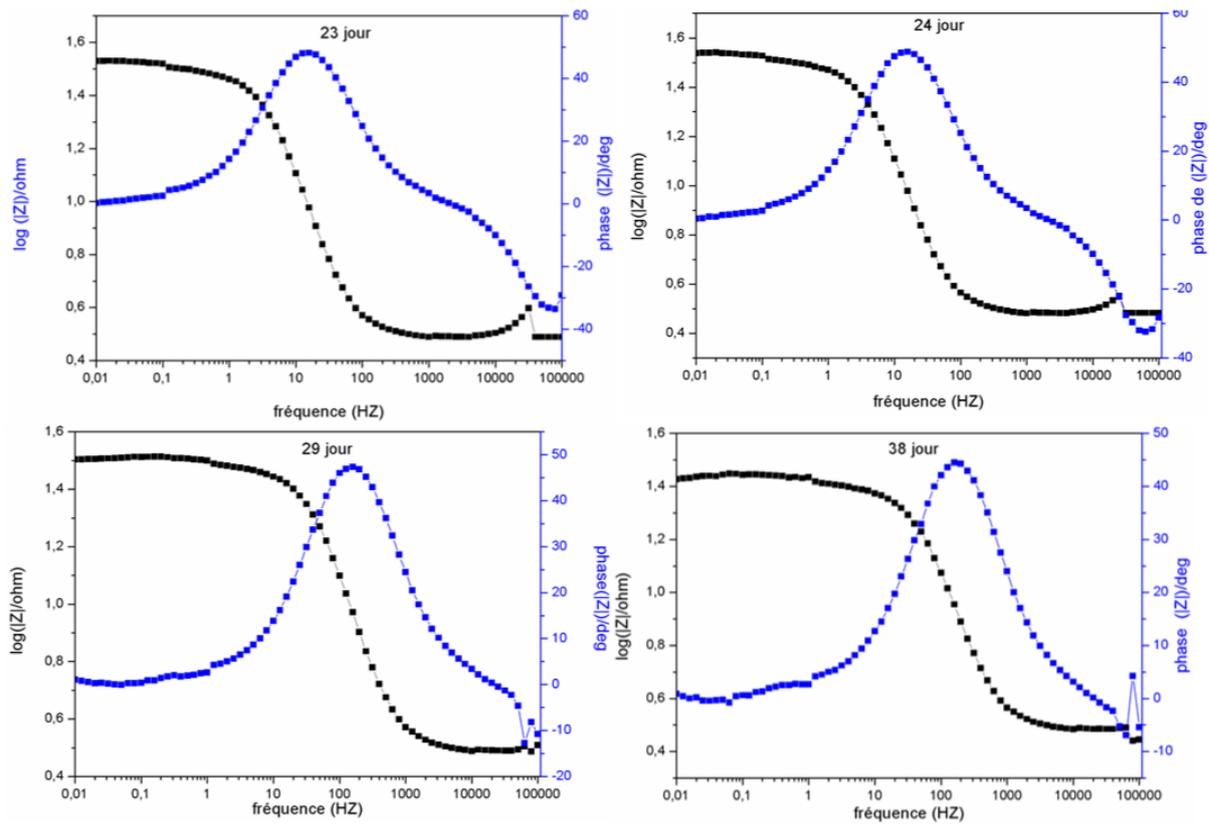


Figure B.8 Diagramme de Bode pour FDMA boruré pour différents périodes d'exposition (suite)

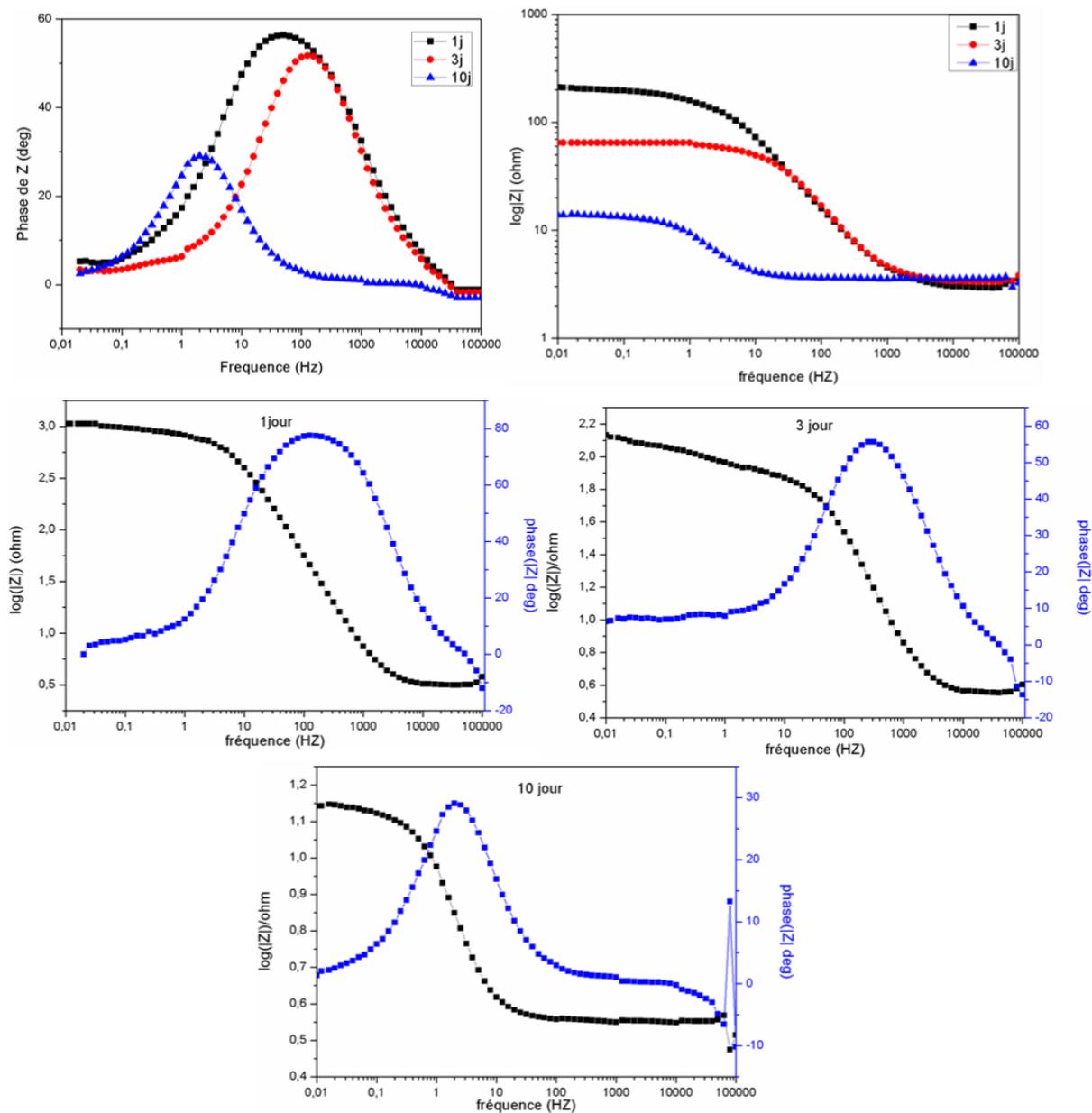
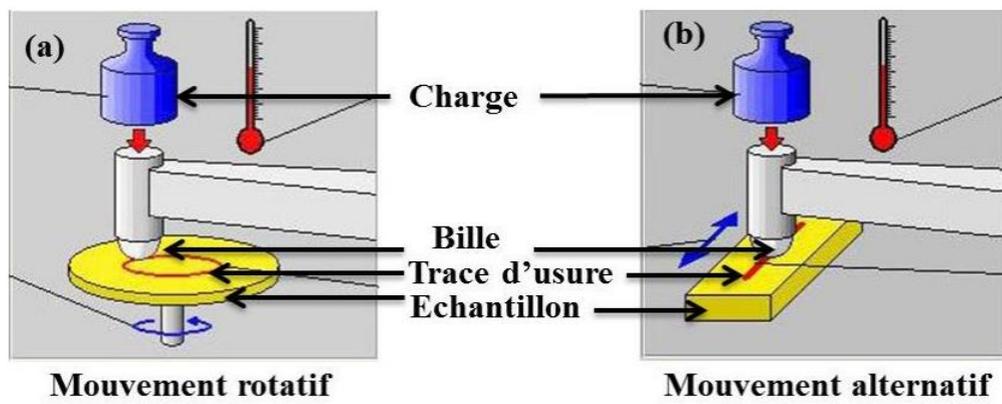


Figure B.9 Diagramme de Bode pour FDMA non boruré pour différents jours d'exposition.

Le tribomètre (**Figure C1**) est un appareil qui permet de réaliser des essais de frottement entre un échantillon et une bille (par exemple en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , acier, céramique, carbure, etc.), soumis à une charge donnée, dans des conditions choisies, avec ou sans lubrification. La bille (de dimension donnée) est montée sur un support fixe et l'échantillon est en mouvement alternatif ou rotatif. Cet appareil est équipé d'une chaîne d'acquisition numérique qui permet d'enregistrer l'évolution de la force de frottement, du coefficient de frottement, de la profondeur de pénétration de la bille dans l'échantillon, de la température, etc., en fonction de la distance de frottement (durée de frottement, nombre de cycles) et ce, durant tout le test.



**Figure C1 Principe du tribomètre (a) rotatif et (b) alternatif**

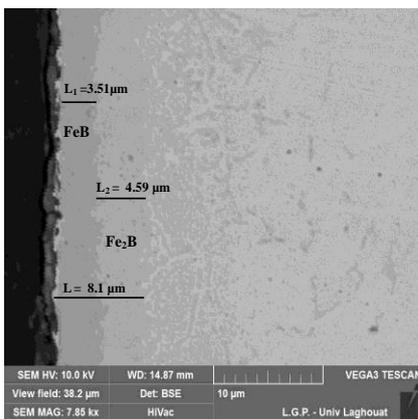
Lors de mes travaux de recherche, deux tribomètres alternatifs (TRIBOtester bille-disque, Tribotechnic et un tribomètre rotatif (laboratoire MSMP de Lille) ont été utilisés pour réaliser des essais de frottement sur nos échantillons borurés sans lubrification dans les conditions ambiantes de laboratoire. Les caractéristiques des tribomètres utilisés sont les suivantes :

- ❖ Point de contact stable et pas de frottement parasite ;
- ❖ Possibilité de tester des échantillons de dimensions et de géométries variables ;
- ❖ Tests compatibles avec les normes DIN 50324, ASTM G99 et ASTM G133 ;
- ❖ Possibilité de réaliser des essais à haute température (jusqu'à 800 °C) pour le tribomètre rotatif seulement ;

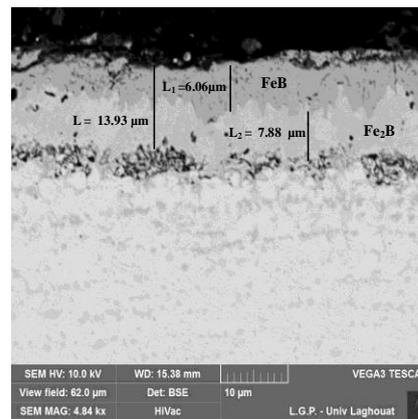


**Figure C2 Tribomètre utilisé type TC.TRIBOtechnic**

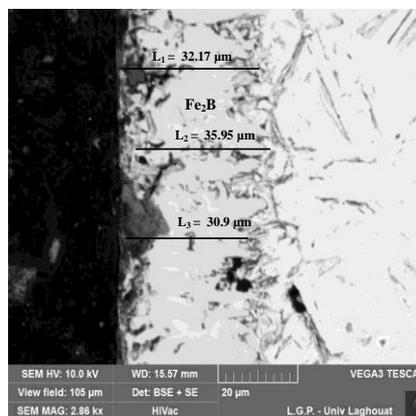
La figure D montre des observations microscopiques transversales réalisées sur les aciers borurés 321, 431 et FDMA. Pour l'acier boruré 321, la (figure D a) a révélé l'apparition de deux couches distinctes: une couche en FeB riche en bore (zone plus sombre près de la surface) et une couche en Fe<sub>2</sub>B riche en fer avec des épaisseurs atteignant 3,5 et 4,5 µm, respectivement. Des couches similaires apparaissent dans le cas de l'acier boruré 431, avec des épaisseurs respectives d'environ 6 et 8 µm (figure D b). La formation de la phase FeB commence à la surface des substrats, tandis que la phase Fe<sub>2</sub>B devient visible dans les régions plus profondes, en raison de la diminution de la concentration en bore.



(a)



(b)



(c)

**Figure D Micrographies MEB des sections droites des échantillons en aciers borurés: (a) 321, (b) 431 et (c) FDMA**

De plus, la couche de borure FeB dans de l'acier boruré 431 (figure D b) présente une structure dentée comparée à celle observée pour l'acier boruré 321 (figure D a). Etant donné que le traitement de boruration est réalisé dans les mêmes conditions (température et durée) pour les aciers inoxydables 321 et 431, les variations d'épaisseur et de morphologie peuvent être liées à leurs compositions chimiques