

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique
Département de Métallurgie
Laboratoire de Science et Génie des
Matériaux



Thèse de Doctorat

en Génie des Matériaux

ETUDE DU TRAITEMENT DE SURFACE PAR BORURATION SUR L'ACIER ALLIÉ Z80

Sarra LAID, Ingénieur en Science et Génie des Matériaux, ENP

Sous la direction de Mr.
Mohammed-El Amine DJEGHLAL Professeur à l'ENP

Présenté et soutenu publiquement le 17/10/2023

Composition du Jury :

Président	: Mr. M CHITROUB	Professeur	ENP
Directeur de thèse	: Mr. M.E DJEGHLAL	Professeur	ENP
Co- Directeur	: Mr. A MONTAGNE	MCA	ENSAM de Lille
Examineurs	: Mr. N MESRATI	Professeur	ENP
	Mr. L HEMMOUCHE	Professeur	EMP
	Mr. M KEDDAM	Professeur	USTHB

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique
Département de Métallurgie
Laboratoire de Science et Génie des
Matériaux



Thèse de Doctorat

en Génie des Matériaux

ETUDE DU TRAITEMENT DE SURFACE PAR BORURATION SUR L'ACIER ALLIÉ Z80

Sarra LAID, Ingénieur en Science et Génie des Matériaux, ENP

Sous la direction de Mr.
Mohammed-El Amine DJEGHLAL Professeur à l'ENP

Présenté et soutenu publiquement le 17/10/2023

Composition du Jury :

Président	: Mr. M CHITROUB	Professeur	ENP
Directeur de thèse	: Mr. M.E DJEGHLAL	Professeur	ENP
Co- Directeur	: Mr. A MONTAGNE	MCA	ENSAM de Lille
Examineurs	: Mr. N MESRATI	Professeur	ENP
	Mr. L HEMMOUCHE	Professeur	EMP
	Mr. M KEDDAM	Professeur	USTHB

ENP 2023

المخلص

البوررة هي عملية تصلب سطحي تعتمد على انتشار ذرات البورون في قالب معدني. في هذه الرسالة، قمنا بدراسة السمات الرئيسية للطبقة المبوررة، بما في ذلك السمك، النوع والتكوين. تمتلك هذه السمات أهمية بالغة في الخصائص الناتجة للمادة. الهدف من هذه الرسالة هو تقييم تآكل الفولاذ عند تعرضه لبيئة ملحية وحمضية، من خلال دراسة تأثير البوررة بالمسحوق لفترات زمنية مختلفة (ساعة، ساعتان و8 ساعات) عند درجة حرارة ثابتة (950 درجة مئوية). تركز الدراسة الأولية في هذه الرسالة على تحليل معمق للمادة المعنية. بعد ذلك، تم تطبيق دراسة كهروكيميائية لتحليل السلوك التآكلي للفولاذات المبوررة، باستخدام تقنيات مختلفة مثل منحنيات التقطير وطيفية المقاومة الكهروكيميائية. بالإضافة إلى ذلك، تم تطوير نمذجة رياضية باستخدام الطريقة المتكاملة بهدف استخدامها إلى إبراز القيم ذات الصلة في حركيات البورون لذرات Z80 من خلال المعادلات الرياضية.

الكلمات المفتاحية : عملية البوررة، المعالجة الحرارية الكيميائية، التآكل، الأساليب الكهروكيميائية، النمذجة، الطريقة التكاملية.

Abstract

Our study focused on boriding treatment, which involves the diffusion of boron atoms into a metallic matrix. The key characteristics of the boride layer, such as its thickness, type and composition, play a crucial role in the resulting properties of the material.

The primary aim of this study is to evaluate the influence of varying powder boriding duration on the corrosion resistance of Z80 steel samples when subjected to a saline and acid environment. This study was conducted in three main components. The first component involves a metallographic analysis. The second, involves an electrochemical study using various techniques. The third component explains the use of the integral method, which aims to extract relevant values regarding the boriding kinetics of Z80 through mathematical equations.

Key words : boriding, thermochemical treatment, corrosion, electrochemical methods, simulation, integral method.

RESUME

Notre étude s'est portée sur le procédé de durcissement de surface connu sous le nom de boruration. Ce dernier implique la diffusion des atomes de bore à travers une matrice métallique. Dans cette thèse, nous avons étudié les caractéristiques clés de la couche borurée, notamment son épaisseur, son type et sa composition. Ces caractéristiques revêtent une importance cruciale dans les propriétés du matériau.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer la corrosion de l'acier Z80 lorsqu'il est exposé à un environnement salin et acide, en étudiant l'effet de la boruration en poudre pendant différentes périodes de temps (1h, 2h et 8h) à une température constante (950 °C). Une première étude de cette thèse se concentre sur une analyse métallographique approfondie du matériau en question (Acier Z80). Nous avons examiné les caractéristiques métallographiques en analysant les images microscopiques optiques et électroniques, ainsi que les diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons X. Par la suite, une étude électrochimique est appliquée pour analyser le comportement corrosif des Aciers Z80 borurés, en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Outre, une modélisation mathématique par la méthode intégrale a été développée dans le but de prédire la cinétique de boruration de l'acier Z80.

Mots clés : procédé de boruration, traitement thermochimiques, corrosion, méthodes électrochimiques, modélisation, méthode intégrale.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant qui a toujours su guider mes pas.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à :

Mon directeur de thèse, Mr DJEGHLAL, pour son suivi, son expertise et sa confiance tout au long de ce projet. Ses conseils éclairés et son dévouement ont été d'une valeur inestimable pour moi.

Au Professeur CHITROUB, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Les membres de mon jury de thèse, Mr.KEDDAM, Mr HAMMOUCHE et Mr MESRATI, pour leur disponibilité, leur expertise et leurs précieuses remarques lors de la soutenance de ma thèse. Leurs contributions ont enrichi mon travail et m'ont permis d'améliorer mes recherches.

Mr. KEDDAM, qui a été une immense source d'inspiration et de connaissance durant la réalisation de cette thèse et qui est aussi une source de référence pour toute étude de boruration.

Le laboratoire EOLE de l'université de Tlemcen et je témoigne également ma profonde gratitude au M. BEZZAR pour m'avoir apporté une grande contribution dans ce travail.

Mes professeurs, qui m'ont formé et donné les moyens de fournir un travail comme celui-ci.

Ma famille, pour leur soutien inconditionnel, leurs encouragements constants et leur amour. Leur présence et leurs mots d'encouragement ont été une source de motivation et de réconfort tout au long de ce parcours académique exigeant.

Mon mari, Mr. BECHAR, pour son aide, sa compréhension, de m'avoir guidé et encouragé à réaliser cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma profonde gratitude.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué indirectement à ma thèse, que ce soit par leurs travaux antérieurs, leurs publications ou leurs discussions scientifiques. Leurs idées et leurs recherches ont été sources d'inspiration et ont nourri ma réflexion.

Enfin, je remercie chaque lecteur qui porte un intérêt envers ce travail.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviations et nomenclature

INTRODUCTION GENERALE.....	13
CHAPITRE 1 : TRAITEMENTS DE BORURATION.	17
1.1. Introduction.	17
1.2 Traitements thermochimiques par diffusion.....	17
1.3 Définition de la boruration.	18
1.4 Les différentes méthodes de boruration.....	19
1.4.1 Boruration gazeuse.....	20
1.4.2 Boruration solide.....	21
1.4.3 Boruration par voie liquide.	24
1.5 Influence des éléments d’alliages.	26
1.5.1 Influence de l’élément Carbone	26
1.5.2 Influence de l’élément Nickel.	27
1.5.3 Influence de l’élément Chrome.	27
1.5.4 Influence de l’élément Manganèse.....	28
1.5.5 Influence de l’élément Molybdène.....	28
1.5.6 Influence de l’élément Silicium.	28
1.6 Diagramme de phase Fe-B	29
1.7 Avantages des traitements de boruration.....	30
1.8 Résistance à la corrosion des aciers borurés.....	31
1.9 La dureté.....	31
1.10 Morphologie des couches borurés	32
1.11 Exemples d’applications industrielles de la boruration.....	34
1.12 Conclusion.....	34
CHAPITRE 2 : NOTIONS GENERALES SUR LA CORROSION.	37
2.1. Introduction	37
2.2. Notions générales sur le processus de corrosion.....	37
2.2.1 Définition	37
2.2.2 Facteurs de corrosion	38
2.2.3 Les différents processus de corrosion.....	39
2.3. Corrosion électrochimique des aciers.....	41
2.3.1. La double couche électrique.....	41
2.3.2. Vitesse d’un processus électrochimique élémentaire.....	42

2.4 Les différentes formes de corrosion	50
2.4.1 Corrosion uniforme	50
2.4.2 Corrosion sous forme de piqure	51
2.4.3 Corrosion galvanique (forme bimétallique)	52
2.4.4 Corrosion sous forme caverneuse	53
2.4.5 Corrosion intergranulaire	53
2.4.6 Corrosion par frottement	54
2.4.7 Corrosion sous l'application des contraintes mécaniques	54
2.5 Classification des procédés de protection contre la corrosion.....	55
2.5.1 Conception et sélection des métaux appropriés	56
2.5.2 Contrôle de l'environnement.....	56
2.5.3 Techniques de modification de la surface	56
2.5.4 Protection par inhibiteur.....	57
2.5.5 Revêtements protecteurs	58
2.5.6 Protection électrochimique.....	59
2.5.7 Protection par un traitement de surface.....	60
2.6 Conclusion.....	62
CHAPITRE 3 : REALISATION EXPERIMENTALE DE LA BORURATION	64
3.1 Introduction	64
3.2 Matériau étudié	64
3.3 Procédé expérimental de la boruration	64
3.4 Techniques expérimentales.....	67
3.4.1 Analyse par Microscopie Optique.....	67
3.4.2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.....	69
3.4.3 Analyse par Diffraction des Rayons X.....	71
3.5 Conclusion.....	74
CHAPITRE 4 : ETUDE ELECTROCHIMIQUE.	76
4.1 Introduction	76
4.2 Etudes électrochimiques (Tests de corrosion)	76
4.2.1 Corrosion dans une solution saline NaCl 3.5%	78
4.2.2 Corrosion dans une solution acide HCl 1M	85
4.3 Comparaison entre le comportement de l'acier Z80 dans une solution NaCl 3.5% et HCl 1M.....	90
4.4 Conclusion.....	91
CHAPITRE 5 : SIMULATION DE LA CINETIQUE DE BORURATION PAR LA METHODE INTEGRALE.	93

5.1. Introduction	93
5.2. Définition de la diffusion.....	94
5.3 Les lois de Fick.....	94
5.3.1 Première loi de Fick	95
5.3.2 Equations de continuité	96
5.3.3 Deuxième loi de Fick	98
5.4. Méthode intégrale	98
5.5. Application de la méthode intégrale	102
5.6. Le profil de concentration.....	108
5.7. Conclusion.	110
CONCLUSION GENERALE	113

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 : TRAITEMENTS DE BORURATION.

- Figure 1.1** : Classification des méthodes chimiques de boruration.....20
- Figure 1.2** : Diagramme de phase Fer-Bore.....29
- Figure 1.3** : Couche de borure Fe₂B en forme de dents de scie..... 32
- Figure 1.4** : Double couches de borure à interface plane (Fe₂B et FeB) sur un acier.....33

CHAPITRE 2 : NOTIONS GENERALES SUR LA CORROSION.

- Figure 2.1** : Cellule électrolytique M-H₂40
- Figure 2.2** : Présentation illustrative de la double couche à l'interface entre le métal et la solution42
- Figure 2.3** : Diagramme de Pourbaix relatif au fer en milieu aqueux (Fe-H₂O).....45
- Figure 2.4** : Courbe log (i)= f(E) et les droites de Tafel.....48
- Figure 2.5**: Les différents types de corrosion50
- Figure 2.6** : Corrosion uniforme d'un acier (la rouille)51
- Figure 2.7** : Corrosion par piqure d'un acier inoxydable..... 51
- Figure 2.8** : Propagation d'une piqure en milieu chloruré..... 52
- Figure 2.9** : Exemple de corrosion galvanique 52
- Figure 2.10** : Corrosion galvanique d'un élément de charnière en Al couplé avec du bronze52
- Figure 2.11** : Illustration de la corrosion cavernueuse..... 53
- Figure 2.12** : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl.....54
- Figure 2.13** : La corrosion sous contrainte mécanique55
- Figure 2.14** : Illustration du revêtement métallique59
- Figure 2.15** : Illustration du traitement par convection 61
- Figure 2.16** : Illustration du traitement par diffusion62

CHAPITRE 3 : REALISATION EXPERIMENTALE DE LA BORURATION

- Figure 3.1** : Micrographie optique de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 1h..... ..68
- Figure 3.2** : Micrographie optique de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 2h..... ..68

Figure 3.3 : Micrographie optique de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 8h.....	68
Figure 3.4 : Micrographie MEB de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 1h.....	70
Figure 3.5 : Micrographie MEB de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 2h.....	70
Figure 3.6 : Micrographie MEB de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 8h.....	70
Figure 3.7 : Diffractogramme obtenu à la surface de l'acier avant traitement de boruration.....	72
Figure 3.8 : Diffractogrammes obtenu à la surface des aciers borurés pendant différentes périodes (1h, 2h et 8h).	73

CHAPITRE 4 : ETUDE ELECTROCHIMIQUE.

Figure 4.1 : Cellule en verre cylindrique à trois électrodes	78
Figure 4.2 : Spectromètre d'impédance électrochimique voltalab. PG.Z 402.	78
Figure 4.3 : Evolution du potentiel à circuit ouvert , EOCP en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.	79
Figure 4.4 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.	79
Figure 4.5 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution de NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.	80
Figure 4.6 : Evolution du potentiel à circuit ouvert, EOCP de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 2 jours d'immersion dans NaCl.	81
Figure 4.7 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 2 jours d'immersion dans NaCl. ...	81
Figure 4.8 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution de NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 2 jours d'immersion dans NaCl.	82
Figure 4.9 : Evolution du potentiel à circuit ouvert , EOCP de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 3,5%de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 j.	83
Figure 4.10 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 3,5%de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans NaCl.....	83

Figure 4.11 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution de NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans NaCl.	84
Figure 4.12 : EECs utilisés : (a) Z80 non-boruré, (b) Z80 boruré.....	85
Figure 4.13 : Evolution du potentiel à circuit ouvert , EOCP de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.	86
Figure 4.14 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.....	86
Figure 4.15 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.	87
Figure 4.16 : Evolution du potentiel à circuit ouvert , EOCP de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans HCl.	88
Figure 4.17 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans HCl.	88
Figure 4.18 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans HCl.....	89
Figure 4.19 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution HCl 1M et NaCl 3.5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.	90
Figure 4.20 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution HCl 1M et NaCl 3.5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans les solutions.	90

CHAPITRE 5 : SIMULATION DE LA CINETIQUE DE BORURATION PAR LA METHODE INTEGRALE.

Figure 5.1 : Illustration du flux de diffusion.....	95
Figure 5.2 : Volume test considéré pour l'exploitation de l'équation de continuité.....	97
Figure 5.3 : Profil de concentration en bore à travers la couche Fe ₂ B.....	99
Figure 5.4 : Interpolation linéaire de la relation entre ln (D) et (1/T).....	107
Figure 5.5 : Profils de concentration du bore calculés pour différents temps.	109

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LA CORROSION.

Tableau 2.1: Cinétique de corrosion.	49
--	----

CHAPITRE 3 : REALISATION EXPERIMENTALE DE LA BORURATION

Tableau 3.1 : Composition chimique de l'acier Z80 (WCrV 18-04-01).	64
--	----

CHAPITRE 4 : ETUDE ELECTROCHIMIQUE.

Tableau 4.1 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans une solution de NaCl 3.5%	80
---	----

Tableau 4.2 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) après 2 jours d'immersion des échantillons dans la solution de NaCl,	82
---	----

Tableau 4.3 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) après 7 jours d'immersion des échantillons dans la solution de NaCl,	84
---	----

Tableau 4.4 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans la solution de HCl 1M	87
---	----

Tableau 4.5 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) après 7 jours d'immersion des échantillons dans la solution de HCl 1M.....	89
---	----

CHAPITRE 5 : SIMULATION DE LA CIN2TIQUE DE BORURATION PAR LA METHODE INTEGRALE.

Tableau 5.1 : Variation des épaisseurs des couches borurées	102
--	-----

Tableau 5.2 : Valeurs de constantes de croissances paraboliques et de temps d'incubation issues de la bibliographie.	103
--	-----

Tableau 5.3 : Valeurs de k_2 pour un $t=7200s$	104
---	-----

Tableau 5.4 : Valeurs ajustées du coefficient k_2 pour les données expérimentales.	105
--	-----

Tableau 5.5 : Valeurs des coefficients de diffusion aux différentes températures..	106
--	-----

Tableau 5.6 : Valeurs calculées et expérimentales de l'épaisseur des couches borurées .	107
--	-----

Tableau 5.7 : Les différentes équations des profils de concentration relatives à chaque période de traitement.....	109
---	-----

ABREVIATIONS ET NOMENCLATURE

AISI	American Iron and Steel Institute.	
EIS	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.	
OCP	Potentiel à Circuit Ouvert	
DRX	Diffraction des Rayons X.	
LPR	Résistance de Polarisation Linéaire	
MEB	Microscope Electronique à Balayage.	
MO	Microscopie Optique.	
A	Masse atomique du métal.	(g)
a_{OX} et a_{Red}	Activités des espèces oxydante et réduite en solution.	
C	Concentration des molécules.	(mol.cm ⁻³)
C_0	La solubilité limite du Bore dans le substrat métallique.	(mol.cm ⁻³)
C_{ads}	La quantité de Bore adsorbée à la surface du matériau.	(mol.cm ⁻³)
C_{low}^{BL}	La limite inférieure de concentration du Bore pour le Fe ₂ B.	(mol.cm ⁻³)
C_{up}^{BL}	La limite supérieure de concentration du Bore pour le FeB.	(mol.cm ⁻³)
D, D ₀	Coefficient de diffusion.	(m ² s ⁻¹)
E ₀	Potentiel standard de l'électrode de travail, le métal	
F	Nombre de Faraday (= 96500).	(C.mol ⁻¹)
F	Constante de Faraday (=26,8).	(A.h.mol ⁻¹)
i_0	Le courant d'échange global.	(A)
i_{corr}	Intensité du courant de corrosion.	(A)
J _X	Flux des particules.	(mol/cm ² .s)
M	Masse molaire de l'acier en.	(g.mol ⁻¹)
Q	Energie d'activation.	(J)
R	Constante des gaz parfaits.	
S	Surface de l'acier en contact avec l'électrolyte.	(m ²)
T	Température.	(°C)
t	Temps	(s)
t ₀	Temps d'incubation.	(s)
u	L'épaisseur de la couche.	(μm)
ρ	Masse volumique.	(g.cm ⁻³)

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, le traitement et le revêtement de surface jouent un rôle essentiel dans l'amélioration des propriétés fonctionnelles des métaux. Ils permettent d'accroître la résistance à l'oxydation, à la corrosion, à la fatigue, au frottement et à l'usure. Ces traitements améliorent la biocompatibilité des métaux et favorisent également leur adhérence à d'autres classes de matériaux (céramique et polymère).

Les traitements surfaciques visent à modifier l'apparence ou les propriétés fonctionnelles de la surface des matériaux. Ils peuvent prendre différentes formes : mécaniques, thermochimiques, électrochimiques ou physique afin d'améliorer les propriétés mécaniques et chimiques des surfaces traitées. Ces traitements sont réalisés dans le but d'adapter les matériaux à des conditions d'utilisations spécifiques qui présentent une importance capitale dans l'industrie.

Les améliorations peuvent varier selon la forme du traitement choisi. Les traitements thermochimiques améliorent de manière significative les propriétés chimiques telles que la résistance à la corrosion, et mécaniques telles que la résistance à la fatigue de la couche superficielle des pièces traitées. Ces améliorations sont obtenues grâce aux modifications chimiques et structurales induites par le traitement qui est appliqué dans la zone de surface des pièces traitées.

Les traitements de boruration, cémentation, carbonituration et de nitruration sont largement utilisés pour satisfaire des exigences sur le plan industriel, grâce aux diverses recherches développées par les chercheurs afin d'améliorer les propriétés en surface des alliages sur le plan mécanique et physico-chimique.

Aujourd'hui, parmi un large éventail des traitements thermochimiques disponibles, on trouve la boruration, qui est une des techniques fiables et réalisables. Jusqu'à présent, de nombreux travaux de recherche ont été publiés sur l'analyse des propriétés chimique, physique et mécanique des couches de borure [1-4]. De nombreuses études ont mis en évidence une multitude d'avantages associés à ces recherches, notamment une dureté élevée, une résistance élevée à l'usure, à la traction et au fluage [5-7], ainsi qu'une résistance significative à la corrosion dans des environnements alcalins et acides [4]. Par contre, d'autres études ont rapporté les inconvénients de borures dont on trouve la fragilité qui est due probablement à la grande dureté des borures de fer, la grande différence de dureté entre les couches borurées et le métal de base [1, 3-4]. On trouve aussi la variation des coefficients de

dilatation thermique et les conductivités thermiques entre les borures (FeB et Fe₂B) engendrent des contraintes résiduelles qui peuvent fragiliser les couches de borures [4].

L'acier allié Z80 (X80 WCrV 18-04-01) est couramment utilisé dans diverses applications, notamment en tant qu'acier de coupe, acier à outils, et même les composants des hélicoptères dans l'industrie aéronautique, après avoir subi un traitement de boruration. Cette boruration soulève la question fondamentale suivante : "Comment pouvons-nous établir le processus de boruration pour améliorer les propriétés fonctionnelles de l'acier Z80, afin de satisfaire les exigences voulues tout en minimisant les éventuels inconvénients associés à ce traitement ?"

Cette problématique met en évidence l'importance du traitement de boruration pour l'amélioration des propriétés de l'acier Z80 dans diverses applications industrielles tout en soulevant la question de l'établissement de ce processus pour atteindre des performances satisfaisantes. Elle offre un cadre de recherche intéressant pour explorer en profondeur les avantages et les limitations de la boruration sur cet acier polyvalent.

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est d'effectuer une caractérisation globale du comportement d'un acier allié boruré et non boruré de type Z80. Cette caractérisation concerne le comportement en corrosion et en électrochimie du matériau étudié. Pour cela, nous avons fait appel à la microscopie pour examiner la morphologie des couches borurées et le diffractogramme à rayons X pour analyser les phases présentes. Ensuite, nous avons réalisé une étude électrochimique pour évaluer la résistance à la corrosion. Enfin, nous avons modélisé la cinétique de diffusion des couches borurées de l'acier Z80 par une méthode de modélisation intégrale.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres :

- Chapitre 1 : est consacré à une étude bibliographique approfondie sur les divers traitements thermochimiques, ainsi que les informations générales sur la boruration et les matériaux qui peuvent être soumis à ce traitement. Nous examinons également les avantages et les inconvénients de ce traitement, les procédés de boruration, l'influence des éléments d'alliage, et les applications de la boruration dans l'industrie ;
- Chapitre 2 : est consacré à une analyse électrochimique sur les aciers soumis à la corrosion, en étudiant les travaux existants sur les différents types de corrosion et les méthodes de protection ;

- Chapitre 3 : présente les méthodes expérimentales utilisées lors de cette étude, en commençant par la préparation des échantillons et la réalisation du traitement de boruration. Nous présenterons ensuite une étude expérimentale détaillée sur la boruration, ainsi que sur la caractérisation des échantillons obtenus ;
- Chapitre 4 : englobe les résultats obtenus de l'étude électrochimique réalisée dans différents milieux corrosifs. Les résultats obtenus mettent en évidence les réponses électrochimiques des aciers étudiés dans ces milieux.
- Chapitre 5 : est consacré à une application mathématique de la méthode intégrale pour une seule couche de borures comprenant deux phases de borures (FeB et Fe₂B). Ensuite, nous appliquons cette méthode sur notre acier.
- Conclusion générale : récapitule une synthèse des contributions apportées et évoque les orientations possibles pour les futurs travaux.

CHAPITRE 1

Traitements de boruration

CHAPITRE 1 : TRAITEMENTS DE BORURATION.

1.1. Introduction.

Ce chapitre vise à explorer la partie bibliographique de notre étude. Divers articles et ouvrages ont été étudiés pour mieux positionner notre contribution concernant le traitement de boruration. Nous commencerons par définir les concepts de traitement thermochimique et de boruration, puis nous examinerons les domaines d'application des matériaux borurés. Nous discuterons de l'efficacité et de l'utilité de ce traitement, ainsi que des avantages et des inconvénients qui lui sont associés.

Nous examinerons les avantages et inconvénients des différentes méthodes de boruration, en mettant l'accent sur les produits chimiques qui sont couramment utilisés pour ce type de traitement de surface. Etant donné l'ampleur des différentes méthodes de boruration, nous avons fait un choix de se focaliser sur la forme la plus courante de boruration industrielle, qui est la boruration solide réalisée par la méthode des poudres. Cette méthode a été privilégiée en raison de sa simplicité et de sa large utilisation dans l'industrie. Nous allons recenser les éléments clés utilisés dans le processus de boruration, en tenant compte de plusieurs options possibles pour chaque élément. Notre discussion ultérieure a suivi un ordre chronologique et a mis en évidence la valeur ajoutée de chaque élément lors de son utilisation.

Nous discuterons par la suite l'impact de chaque élément d'alliage sur les propriétés de la couche borurée, la morphologie de cette dernière et les caractéristiques des phases résultantes.

1.2 Traitements thermochimiques par diffusion

On peut définir un traitement thermochimique comme un processus thermique soigneusement réalisé qui vise à modifier la composition chimique de la surface des matériaux de base. Nous notons également que la composition chimique de la surface du matériau change selon son environnement d'utilisation.

Les traitements thermochimiques des aciers sont utilisés pour améliorer leurs propriétés en surface. L'espèce diffusante peut être le carbone (cémentation), l'azote (nitruration), ou le bore (boruration).

Pour enrichir la couche superficielle du métal, les éléments utilisés sont issus des différents milieux qui peuvent être solides (ciments), liquides (bains de sels), ou gazeux.

Le mécanisme fondamental implique la diffusion d'un ou plusieurs espèces chimiques dans l'acier, généralement à une température élevée. Selon la nature des éléments apportés, le phénomène de diffusion est suivi ou non, d'un traitement de durcissement par trempe provoquant la transformation de l'austénite en martensite de la couche enrichie [8-9].

Il existe une diversité de traitements thermochimiques par diffusion en fonction des éléments introduits à la surface du substrat notamment le carbone et l'azote. Dans toutes les situations, les mécanismes impliqués peuvent être décomposés en quatre étapes simultanées [10] :

- La molécule AX se déplace vers l'interface interne de la pièce ;
- La molécule AX se dissocie et libère l'élément A qui sera par la suite absorbé à l'interface externe ;
- Les atomes A se propage (dans le substrat) par diffusion (une dissociation préalable est nécessaire car les éléments sous forme atomique sont les seuls qui peuvent être diffuser) ;
- Un élément B (du substrat) se diffuse vers l'extérieur, formant une couche de conversion avec l'élément A adsorbé.

1.3 Définition de la boruration.

Le traitement thermochimique de boruration implique le chauffage d'un matériau préalablement bien nettoyé à une température comprise entre 700 et 1000 °C, pendant une durée de 1 à 12 h, lorsqu'il y a présence d'une poudre renfermant du bore, d'une pâte, d'un liquide ou d'un gaz [11].

La boruration consiste à enrichir superficiellement un matériau par un élément chimique qui est le bore. Ces matériaux enrichis peuvent être ferreux tels que les aciers et les fontes, comme ils peuvent ne pas être ferreux tels que le titane, le zirconium, le niobium, le tantale le molybdène et les alliages à base de nickel.

La boruration est une diffusion thermique du bore dans la couche superficielle de la pièce à traiter (le bore réagit avec plusieurs atomes, notamment le fer, le cobalt, le chrome, le nickel, le molybdène, le titane et le tungstène, formant ainsi des borures métalliques). Les atomes du bore en raison de leurs tailles relativement petites et de leurs natures très mobiles, se diffusent dans les alliages ferreux. Ils peuvent se dissoudre dans le fer de manière

interstitielle, mais peuvent réagir avec lui pour former des composés intermétalliques FeB et Fe₂B [12 - 15].

La diffusion du bore dans l'acier et d'autres métaux améliore les propriétés de surface. Il est connu que les couches de borure formées donnent une grande dureté, une meilleure résistance à l'usure, à l'abrasion et à l'oxydation, ainsi qu'une résistance à l'attaque par certains acides ou alcalins par comparaison aux autres traitements thermo-chimiques tels que la carburation, la nitruration ou la carbonitruration [13, 16 - 19].

La boruration est un processus de diffusion thermo-chimique qui a fait l'objet d'une grande attention en raison de son importance technologique et commerciale, c'est la méthode la moins chère et la plus pratique pour créer une surface extrêmement dure et résistante à l'usure [20-21].

1.4 Les différentes méthodes de boruration.

Les méthodes de boruration chimique sont illustrées dans la figure 1.1. Ces méthodes de boruration ont été regroupées en trois catégories en fonction de l'état de la source de Bore utilisée : solide, liquide ou gazeux. Les techniques les plus importantes selon leurs utilisations ont été aussi représentées par des tirets discontinues dans les cases correspondantes [22].

Chaque méthode de boruration présente des avantages et des inconvénients en termes de coût, de contrôlabilité, de vitesse de traitement et d'épaisseur de la couche formée. Le choix de la méthode dépend du matériau à traiter, des propriétés de surface souhaitées et des contraintes spécifiques de l'application.

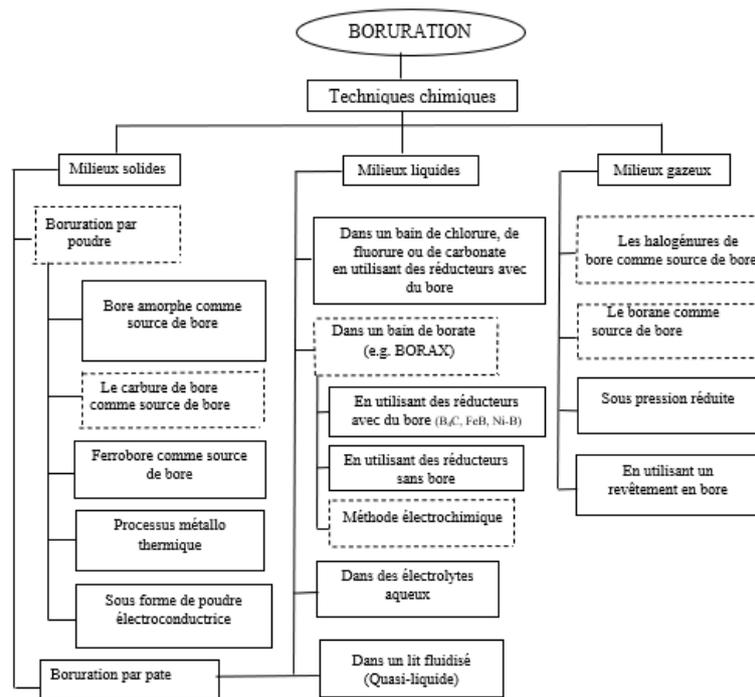


Figure 1.1 : Classification des méthodes chimiques de boruration [23].

1.4.1 Boruration gazeuse.

La boruration gazeuse est généralement effectuée dans un milieu contenant des gaz riches en bore (diborane, trichlorure de bore additionnés d'hydrogène, d'azote et d'ammoniac dissociés) [24].

Ce type de traitement de boruration est souvent réalisé à une température comprise entre 700 et 950 °C en décomposant thermiquement les composés volatils à base du bore, avec des débits de gaz prédéfinis [22].

On peut distinguer quatre différentes méthodes de boruration par voie gazeuse :

- La boruration en utilisant des halogénures de Bore, avec le trichlorure de Bore BCl_3 étant le gaz le prédominant.
- La boruration en utilisant, des boranes, bien que dans une proportion moindre.
- La boruration à pression réduite.
- La boruration en utilisant un revêtement (source de Bore), qui est une méthode récente. Ce traitement est réalisé sous une atmosphère d'hydrogène en utilisant un revêtement contenant du Bore amorphe.

Le mélange typique de la composition du gaz de traitement est le diborane (B_2H_6) et l'hydrogène H_2 , dont sa réaction de boruration est :



Les réactions chimiques impliquent l'utilisation des halogénures de bore (BF_3 , BCl_3 , BBr_3) et l'hydrogène, un mélange azote-hydrogène ou des composés organiques à base du bore tel que le tri méthyl de bore $(CH_3)_3B$ et le tri éthyle de bore $(C_2H_5)_3B$ [22].

Il est difficile d'utiliser des composés de bore gazeux en raison de leur rareté, leur caractère explosif et leur toxicité. En effet, le diborane (B_2H_6) est très connu pour être toxique et inflammable. Les halogénures de bore, tel que le BCl_3 , BF_3 et le BBr_3 , génèrent des couches de borures peu denses et présentent des propriétés mécaniques limitées. En revanche, les composés organiques du bore ($(CH_3)_3B$ et $(C_2H_5)_3B$) sont mieux adaptés à la cémentation qu'à la boruration en raison de leur teneur élevée en carbone. Dans ce processus de boruration, la couche de borures devient fragile et peu adhérente, ce qui la rend susceptible de se détacher facilement du substrat [25-26].

Les chercheurs se sont particulièrement intéressés à ce processus de boruration grâce aux avantages significatifs associés à cette technique. En raison de la présence d'une atmosphère gazeuse à composition chimique constante, la pièce soumise à la boruration est exposée à un flux continu de gaz de bore. Cette stabilité du flux de bore entre la pièce et l'atmosphère permet l'obtention d'un flux de diffusion stable garantissant ainsi des pièces de meilleure qualité [23].

1.4.2 Boruration solide.

Elle est considérée comme une méthode propre et simple pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle ne génère généralement pas de sous-produits nocifs ou de déchets dangereux, ce qui réduit l'impact environnemental. De plus, ce type de boruration est un processus relativement simple à mettre en œuvre, ce qui la rend plus pratique pour les applications industrielles. Elle n'implique pas de procédures complexes ou de composants chimiques dangereux, ce qui contribue à sa simplicité et à son attrait pour les fabricants. En outre, elle peut être réalisée à des températures relativement basses, ce qui économise de l'énergie par rapport à d'autres méthodes de traitement thermique. Dans l'ensemble, la boruration solide est une option propre et simple pour améliorer les propriétés des matériaux, en particulier des métaux, sans les inconvénients associés à certaines autres techniques de modification de surface. Le mélange de poudres est principalement constitué d'une source riche en bore, d'un

activateur pour faciliter le dépôt des atomes sur la surface traitée et d'un diluant inerte.

Le bore à l'état solide présente des avantages techniques (facilité de traitement, obtention d'une surface lisse et simplicité de l'équipement requis) [27].

La boruration solide a deux techniques :

a) La Boruration en poudre

Grâce à sa facilité de mise en œuvre, sa sécurité, et sa flexibilité, il est possible de modifier la composition du mélange de poudres. Elle nécessite un équipement simple, et est économiquement avantageuse. Le procédé implique d'envelopper des pièces préalablement recuites, nettoyées et polies dans une boîte en acier inoxydable contenant un mélange de poudres. Cela permet de former sur les surfaces à traiter des couches épaisses. Dans ce type de boruration, on peut utiliser de nombreux mélanges de poudres [28].

Dans cette technique de boruration par poudre, qui est le sujet de notre étude, plusieurs paramètres déterminants sont pris en compte, notamment :

- La source de Bore : du Bore amorphe, du Ferro Bore ou des carbures et des oxydes de Bore, chacun présente ses propres avantages et ses inconvénients par rapport aux autres ;
- L'activateur : avec une faible quantité, il influence la cinétique de boruration en favorisant le transport rapide des atomes de bore depuis la poudre vers la surface à borurer ;
- Le Diluant : est utilisé pour de minimiser le risque de frittage issu de la haute température de boruration, et réduire le potentiel chimique du bore pour limiter la formation de phase FeB qui n'est pas souhaitable.

Les mélanges de poudres commerciaux se composent généralement de :

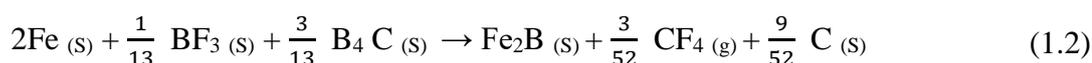
- 5 % de B₄C, 90% de SiC et 5% de KBF₄ ;
- 5 % de B₄C, 90% de SiC et 5% de NaBF₄ ;
- 50 % de B₄C, 45% de SiC et 5% de KBF₄ ;
- 85% de B₄C et 15% de Na₂CO₃ ;
- 95% de B₄C et 5% de Na₂B₄O₇ ;
- 84% de B₄C et 16% de Na₂B₄O₇ ;
- Bore amorphe contenant 95 à 97% de B ;
- 95% de bore amorphe et 5% de KBF₄.

Les réactions chimiques suivantes régissent le mécanisme de boruration par voie solide :

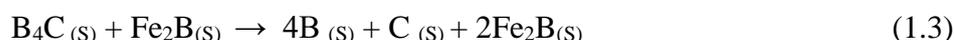
Au début du traitement, la décomposition thermique de l'activateur NaBF_4 se produit selon la réaction chimique :



Le gaz BF_3 dégagé réagit avec le fer présent dans l'acier et le carbure de bore B_4C conformément à la réaction chimique suivante :



À la température de 600°C , le carbure B_4C au contact du borure Fe_2B se décompose selon la réaction chimique :



Lorsque la concentration en bore atteint une valeur de 16.23% en masse, le bore va migrer à travers la couche Fe_2B en se déplaçant vers le substrat. Le borure FeB peut aussi se former suivant la réaction chimique :



Quand la teneur en bore se maintient autour de 9% en poids, la couche borurée est exclusivement formée de Fe_2B . Pour réduire la formation de la phase FeB , on utilise généralement un diluant inerte tel que le carbure de silicium (SiC) [13].

La taille des grains de la poudre est un facteur important dans la formation de la couche de borures [27].

b) La boruration en pâte

Une autre méthode permettant de réduire le travail manuel dans le processus de boruration de la poudre est le processus de boruration en pâte. Ceci est particulièrement bénéfique dans les travaux à volume élevé avec l'avantage que la pâte est plus pratique dans le processus de boruration sélective. Cette technique est employée dans l'industrie quand la préparation du mélange de poudres est complexe, plus coûteuse ou nécessite beaucoup de temps.

La composition des pâtes de boruration dans ce procédé est de 45% de B_4C et de 55% de cryolite.

On peut aussi utiliser un mélange de poudre conventionnelle (B_4C - SiC - KBF_4) associé à un liant qualité (tels que la nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle, la solution aqueuse de méthyle cellulose ou le silicate d'éthyle hydrolyse). Ce procédé est appliqué sur la

pièce avec une épaisseur de la pâte d'environ 1.5 jusqu'à 3 mm, ce qui est suffisant pour l'obtention des couches de borures d'une épaisseur supérieure à 100 μm .

La pâte de bore ne peut être utilisée que dans une atmosphère contrôlée, ce qui détermine l'épaisseur de la couche de borure obtenue [29-30].

Il est possible de contrôler le potentiel du bore en modifiant l'épaisseur de la pâte recouvrant l'échantillon. Un autre facteur important pour contrôler le potentiel en B est la préparation de la pâte sur la base du rapport eau / produit utilisé. Si le rapport augmente, le potentiel en B diminue considérablement en raison de la porosité dans la pâte [31].

La boruration à partir de la pâte comprend les opérations suivantes [32] :

- Préparation du mélange en poudre ;
- Préparation de la pâte en mélangeant la poudre avec le liant ;
- Application de la pâte sur la surface dégraissée de la pièce ;
- Boruration (traitement thermique) ;
- Elimination des résidus dans de l'eau bouillante ou par sablage.

Les principaux avantages de cette technique [32-33] :

- Facilité de manipulation ;
- Possibilité de combiner un traitement thermique et de chimiothérapie ;
- Saturation locale de la surface ;
- Dépense en matériaux relativement faible ;
- Possibilité de changer la composition de la poudre ;
- Réduction du coût qui en résulte.

1.4.3 Boruration par voie liquide.

Le traitement des métaux s'effectue dans un milieu liquide, dans ce cas de traitement. La réduction chimique du composé contenant l'élément du bore nécessite une libération de ce dernier de la pièce traitée vers la surface. Cette réaction peut être réalisée en deux manières : soit électrochimiquement par application d'une tension, ou chimiquement par l'addition d'un agent réducteur au bain de boruration [25].

L'utilisation des milieux de boruration liquide offre plusieurs avantages significatifs, tels que la trempabilité directe de l'acier boruré et le gain conséquent par comparaison aux autres techniques citées (la boruration en poudre, par exemple).

Cependant, il existe certains inconvénients de cette technique de boruration, tels que l'adhérence des résidus du bain sur la surface de la pièce borurée. Par conséquent, il sera nécessaire d'ajouter une étape, en plus de la boruration, pour éliminer ces résidus. La nécessité de l'alimentation constante de la mixture pour maintenir le bain. Le processus de boruration liquide est également réputé pour être à la fois polluant et dangereux pour la santé humaine [23].

a) La boruration en bain de sel fondu

La boruration est réalisée dans une masse fondue contenant du borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à une température comprise entre 900 et 950 °C, avec l'ajout d'environ 30 % en poids de B_4C . Pour améliorer davantage l'efficacité de la boruration, jusqu'à 20% en poids de B_4C peut être remplacé par du ferroaluminium, qui est un réducteur plus fiable. Néanmoins, l'utilisation d'un mélange de bain de sel comprenant 55% de borax, 40 à 50% de ferrobore et 4 à 5% de ferroaluminium conduit à de meilleurs résultats [34].

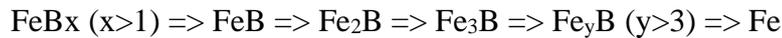
b) La boruration en bain de sel électrolytique

Dans la diffusion électrolytique, le bore constitue l'anode et la partie à revêtir sert de cathode et sont tous deux suspendu dans un bain de sel de fluorure fondu. Lorsque le courant continue passe de l'anode à la cathode, le bore se dissout dans les sels fluorure et est transporté vers la cathode où il diffuse dans la partie à revêtir, donnant lieu à une surface borurée. Les conditions optimales pour une boruration électrolytique sont de 3.5h à 920-950° C tout en utilisant une densité de courant de 0.15 A/cm². Après le traitement, les pièces subissent un refroidissement à l'air. Il est courant de faire tourner les pièces au cours du processus afin d'avoir une couche uniforme. L'utilisation d'une densité de courant élevée permet d'obtenir rapidement une couche mince sur les aciers faiblement alliés. Cependant, pour les aciers fortement alliés et d'épaisseur plus importante, les densités de courant plus faibles sont nécessaires, avec des temps de traitement plus longs [35 - 36].

Lorsqu'une densité de courant élevée est appliquée, l'utilisation de la boruration électrolytique liquide permet de réduire considérablement le temps du traitement. Cependant, cela conduit souvent à la formation d'une couche biphasée contenant une proportion significative de FeB souvent indésirable.

A la fin du processus de boruration, différentes phases de borures peuvent être formées en fonction de la quantité d'atome de bore diffusée depuis la surface vers la matrice, comme

suit [37] :



La boruration électrolytique conduit à l'apparition de contraintes de compression qui s'établissent sur toute la profondeur de la zone borurée due au fait que le volume spécifique de borures est supérieur à celui des phases initiales. Dans la zone monophasée, les contraintes de compression diminuent brusquement jusqu'à disparaître rapidement [38].

1.5 Influence des éléments d'alliages.

Il est connu que les éléments d'alliage jouent un rôle important en ce sens qu'ils influent non seulement de manière appréciable sur la composition des phases dans les revêtements à base de borures, mais modifient également les propriétés des couches de borures. Ils fournissent ainsi un moyen pour améliorer le comportement des matériaux [39].

Les propriétés mécaniques des alliages borurés sont étroitement liés à la composition et la structure des couches de borures. Dans le cas du fer pur, des aciers faiblement alliés et des aciers à faible teneur en carbone non alliés, la couche de borures présente une configuration en dents de scie. Cependant, lorsque la teneur en carbone de l'acier du substrat augmente ou lorsque les éléments d'alliage sont présents, la morphologie des couches de borures évolue vers une structure à interface plane. Dans le cas des aciers fortement alliés, la formation d'une interface plane est possible. La croissance des couches de borure par diffusion est influencée par les éléments d'alliage qui forme une barrière à la diffusion du bore dans l'acier [40 - 42].

1.5.1 Influence de l'élément Carbone

L'influence du carbone sur le processus de boruration revêt une importance capitale, étant donné sa présence à différentes proportions dans tous les aciers. Généralement, dans le cas des aciers au carbone, on constate une formation d'une monocouche Fe_2B lors de la boruration. Toutefois, il convient de souligner qu'il est parfois possible d'observer, pour certains aciers au carbone à faible ou moyenne teneur en carbone, une fine couche en surface d'une épaisseur inférieure à 10 μm . En réalité, Cette couche se manifeste sous forme d'un revêtement noir qui est en fait constitué d'une bicouche comprenant à la fois la phase FeB et Fe_2B .

Aucune observation de ce film n'a été rapportée pour les aciers possédant une teneur élevée en carbone (près de 2%). Pour des proportions élevées de carbone, la morphologie en

dents de scie de la couche Fe_2B devient de plus en plus plane. Une zone perlitique près de l'interface peut également être observée pour ce types d'acier, ce qui indique que le carbone a tendance à se diffuser de la couche borurée vers le substrat métallique lors de la boruration [29, 43].

Ainsi, on constate que le carbone présente une faible dissolution dans la couche de borure et ne se diffuse pas de manière significative à travers celle-ci. Au cours du processus de boruration, le carbone se déplace ou se diffuse de la couche de borures, ou il réagit avec le bore pour former une couche distincte de Boro-cémentite $Fe_3(B, C)$ entre la couche de Fe_2B et la matrice [29].

1.5.2 Influence de l'élément Nickel.

Le nickel joue également un rôle important dans la fabrication des aciers industriels. Son incorporation dans les aciers inoxydables aide à réduire la formation de carbures de chrome dans les joints de grains, ce qui entraîne une amélioration de la qualité des aciers inoxydables. La présence du nickel pendant la boruration entraîne une diminution de près de 30 % de l'épaisseur totale de la couche de borures, ainsi qu'une tendance à aplatir la morphologie en dents de scie, notamment dans les aciers contenant du nickel. Une porosité élevée entraîne des propriétés mécaniques moins favorable pour cet acier. On observe également une ségrégation du nickel à la surface de la couche Fe_2B . Le nickel à une concentration plus élevé sous la couche de borures, pénètre dans la couche de Fe_2B et favorise la précipitation de Ni_3B à partir de la couche FeB . On observe une séparation significative du nickel à la surface de la zone sous-adjacente correspondant à la couche de Fe_2B [43 - 44].

Pour minimiser l'impact du nickel, il est recommandé d'utiliser le procédé de boruration gazeuse [43].

1.5.3 Influence de l'élément Chrome.

Les aciers au chrome, largement utilisés dans la fabrication d'outils et d'équipements destinés à des environnements corrosifs et soumis à des contraintes mécaniques élevées, sont couramment connus pour leur résistance à la corrosion. Pour améliorer leur résistance à l'usure, une technique fréquemment utilisée est la boruration. Un exemple très courant de leur application est l'utilisation des pistons dans l'industrie pétrochimique.

La présence de cet élément entraîne des modifications significatives de la structure et les caractéristiques des borures de fer. A mesure que la teneur en chrome augmente dans le substrat, on observe des améliorations significatives des effets suivants lors de la boruration : formation de produits de réaction riches en bore notamment FeB, réduction de l'épaisseur de la couche de borures formée, aplatissement de l'interface entre le revêtement et le substrat. En outre, il se produit également la formation de carbures de chrome à la surface de la couche en plus des phases habituellement présentes telles que Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , cémentite, FeB et Fe_2B . La précipitation de ces carbures de chrome sur des joints de grains a pour conséquence une réduction de la micro dureté et la résistance à la corrosion. Outre les borures de fer, il est possible de former deux types de borure de chrome (CrB et Cr_2B), en particulier pour des aciers contenant une proportion élevée de chrome, pouvant dans certains cas entraîner une substitution du fer par le chrome au sein des borures. Cela entraîne à la fois une réduction de l'épaisseur de la couche de borures formée et l'aplatissement de son interface [44 - 45].

1.5.4 Influence de l'élément Manganèse

Le manganèse se dissout principalement dans le borure Fe_2B plutôt que dans le borure FeB, donc il ne présente aucun effet sur les couches de borures.

1.5.5 Influence de l'élément Molybdène.

L'ajout de molybdène aux aciers ferritiques et austénitiques a généralement pour effet d'augmenter leur résistance à la corrosion. Dans le cas des acier inoxydables austénitique Cr-Ni, l'objectif de l'incorporation des molybdènes est d'améliorer leur résistance aux piqûres précoces, à la corrosion cavernueuse dans l'eau salée et le chlore, ainsi qu'à la corrosion générale dans des milieux contenant des acides sulfuriques et phosphoriques. Même avec la présence des molybdènes à diverses concentrations, la morphologie en dents de scie de la couche de borures est maintenue, bien qu'elle puisse subir une légère distorsion pour des concentrations élevées [46].

1.5.6 Influence de l'élément Silicium.

Plusieurs expériences menées sur différentes catégories d'aciers ont permis d'observer les effets de la variation des pourcentages de silicium allant de 1 à 3% [47]. On constate que l'augmentation de la teneur en silicium engendre une diminution de l'épaisseur de la couche

borurée. Cette réduction se produit principalement sur la phase de FeB de la bicouche que dans la phase Fe₂B.

Concernant la micro-dureté de la couche borurée, elle n'est pas influencée par la présence du silicium, par contre, la micro dureté de la zone située entre la couche de borures et le substrat métallique peut être significativement affectée. Ceci est causé par le transport du silicium en direction de la zone de transition, tout comme le cas du carbone. Globalement, le silicium joue le rôle d'un inhibiteur de la couche FeB lors de la boruration, ce qui entraîne une modification de la composition en phase de cette zone [47].

1.6 Diagramme de phase Fe-B

Le diagramme de phase fer-bore stable est illustré dans la figure 1.2. On peut y distinguer quatre phases stables : une phase alpha (fer riche en bore), une phase beta (bore riche en fer), ainsi que deux phases qui sont des composés chimiquement définis, le FeB et le Fe₂B. Il est à noter que dans le cas du diagramme métastable, il existe trois composés possibles de structures cristallines différentes, ces phases ne seront pas abordées dans notre étude. Cependant, un grand intérêt est accordé aux composés FeB et Fe₂B, car ils jouent un rôle important dans la détermination des propriétés de la couche de borures [48].

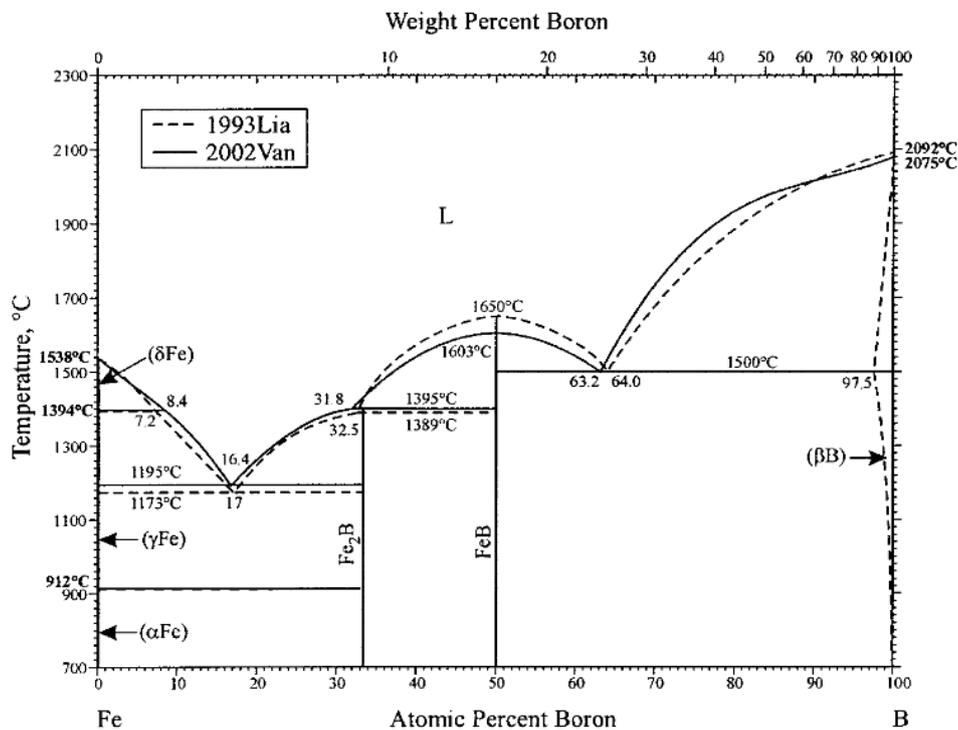


Figure 1.2 : Diagramme de phase Fer-Bore [48].

Les couches diffusées produites sur l'acier après boruration sont constituées de borures de fer en formes d'aiguilles. Le premier borure de fer Fe_2B contient 8.83% en poids de B et présente une structure tétragonale. Cette phase fond à une température d'environ 1407 °C par une réaction péritectique. Le second borure de fer FeB contient 16.23% en poids de B et possède un réseau orthorhombique. En général, la température de fusion du FeB se situe aux alentours de 1570 °C de manière congruente (FeB fond en conservant la même composition chimique comme le cas d'une espèce chimiquement pure). Leurs volumes spécifiques relativement élevés entraînent l'apparition de contraintes de compression résiduelles d'une ampleur considérable [17, 21].

En fonction du potentiel du milieu et de la composition des matériaux de base, des couches de borures monophasées (Fe_2B), qui est généralement souhaitable pour les applications industrielles ou doubles ($FeB + Fe_2B$) peuvent être formées. La dureté et l'épaisseur de la couche de borures augmente avec l'augmentation de la température et du temps de boruration [49]. Les couches de borures formées sont compactes, sans porosité et offrent une bonne adhérence au substrat [41].

1.7 Avantages des traitements de boruration.

Le procédé thermochimique de boruration présente plusieurs avantages spécifiques en comparaison aux autres traitements thermochimiques. L'un de ses avantages est qu'une grande variété d'aciers est compatible avec ce procédé.

La boruration fournit une surface extrêmement dure et entraîne une augmentation significative de la résistance à la fatigue et de la résistance à la corrosion de l'acier par rapport au chromage dur, à la nitruration, à la carbonitruration ou la cémentation, elle peut augmenter considérablement la trempabilité de l'acier de construction et la résistance à température élevée ainsi la ductilité de l'alliage résistant à la chaleur [17, 36, 39, 50].

Les avantages de la boruration par rapport aux autres types de durcissement :

- Couche superficielle très dure
- Coefficient de frottement très faible
- Excellente résistance à l'abrasion et à l'usure
- Aucun traitement thermique supplémentaire n'est nécessaire après boruration
- Résistance considérable à certains acides, bases, solutions métalliques et à l'oxydation à haute température [37, 51].

Le revêtement en borures a une résistance élevée à des températures allant jusqu'à 800 °C. La structure, la micro-dureté et l'épaisseur du revêtement restent inchangées [52].

1.8 Résistance à la corrosion des aciers borurés

La boruration engendre une amélioration significative en termes de résistance à la corrosion et à l'érosion des matériaux ferreux. La technique de boruration ne cesse d'être employée dans différentes applications industrielles en raison de cet avantage [13]. Les aciers borurés présentent une résistance à la corrosion considérablement supérieure à celle des aciers non traités [53].

Les aciers borurés ont une résistance contre la corrosion supérieure à celle des aciers traités par d'autres traitements de surface notamment, la cémentation et la nitruration [54]. La résistance contre la corrosion dans le cas de boruration a été traitée par plusieurs chercheurs. Ce qui montre que la vitesse de corrosion diminue en présence d'une couche de borures FeB et Fe₂B à la surface des aciers faiblement alliés, ces résultats sont obtenus en calculant la perte de poids des échantillons [37].

La présence de la porosité et de micro-fissures dans la couche de borures des aciers borurés a une influence négative sur la résistance de ces derniers contre la corrosion. Un revêtement qui présente des pores ou des fissures, peut permettre la pénétration des substances corrosives dans le matériau sous-jacent. Cela peut entraîner rapidement des dommages causés par la corrosion à moins que le matériau de base ne soit pas intrinsèquement résistant à la corrosion [36, 50]

1.9 La dureté

La dureté d'un matériau est une caractéristique mécanique qui mesure sa résistance à la pénétration d'un indenteur, dont la forme est déterminée par la méthode d'indentation utilisée. Lors d'un test de dureté, on constate une zone déformée irréversiblement autour de l'empreinte d'indentation formée. A mesure que la dureté augmente, l'empreinte et la zone déformée sont réduites de manière proportionnelle. La déformation plastique est provoquée par la micro-déformation qui se produit au niveau de la maille cristalline en raison des divers défauts microstructuraux tels que les précipités, les atomes en insertion ou en substitution ainsi que les dislocations [46].

Les effets de la nitruration, de la carburation et de la boruration sur les aciers ont été examinés et comparés dans plusieurs études. Les résultats des études comparatives entre la

nituration, la cémentation et la boruration sur les aciers indiquent des augmentations plus significatives de la dureté superficielle pour les aciers borurés qu'aux résultats des autres traitements thermochimiques de surface. Prenons un exemple des valeurs de dureté mesurées pour un acier, après une exposition au traitement pendant 6h était d'environ 360 HV pour la nituration, 780 HV pour la carburation et 1420 HV pour boruration [50]. La présence d'une surface à une grande dureté et d'un faible coefficient de frottement superficiel joue un rôle crucial dans la résistance aux principaux mécanismes d'usure [46].

1.10 Morphologie des couches borurés

La sélection de l'agent de boruration et des paramètres du processus jouent un rôle crucial dans la détermination du type et de la qualité de la couche borurée. La composition chimique du substrat a une influence sur la morphologie de la couche borurée, qu'elle soit constituée d'une seule phase (Fe_2B) ou de deux phases (FeB et Fe_2B).

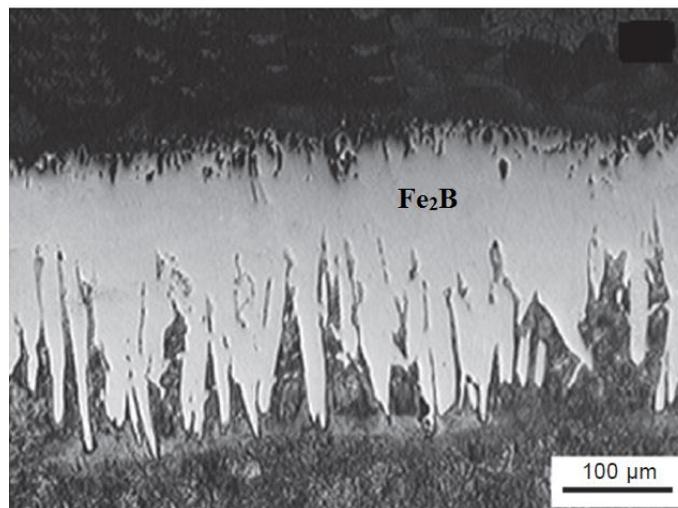


Figure 1.3 : Couche de borure Fe_2B en forme de dents de scie de l'acier boruré (AISI 1045) traités à 1273 K pendant 6 h [54].

La figure 1.3 illustre un exemple de la formation d'une couche monophasée constituée du borure de fer Fe_2B après la boruration d'un acier au carbone [54]. On observe clairement la morphologie en dents de scie à l'interface entre la couche de borure et le métal de base.

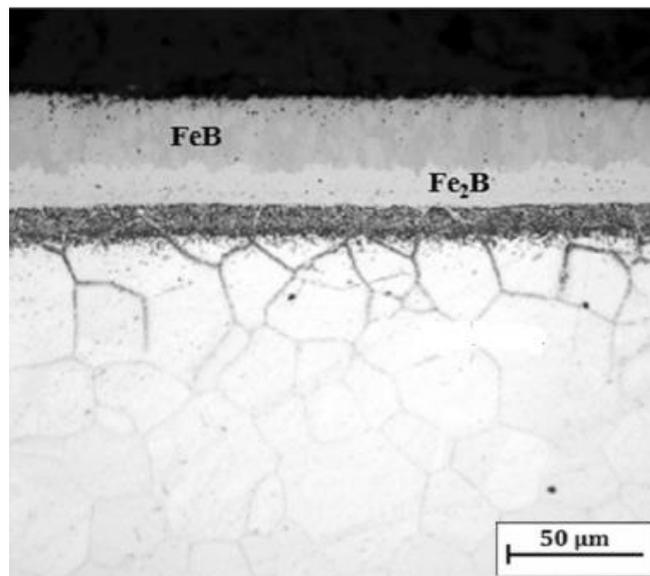


Figure 1.4 : Double couche de borure plane (Fe_2B et FeB) de l'acier boruré (AISI 316) traité à 1223 K pendant 6h [55].

La figure 1.4 illustre un exemple d'une double couche après la boruration d'un acier inoxydable [55]. La phase FeB constitue la couche extérieure, tandis que la couche intérieure est composée de la phase Fe_2B . Il est clair de voir la planéité des couches de borure à l'interface entre le substrat et les couches de borures et même entre les couches elle-même.

Lors de la boruration, les couches de borures ne sont pas disposées en une couche uniforme à la surface du métal de base mais sous forme d'aiguilles. La morphologie des couches dépend de la composition chimique du substrat. Un acier faiblement allié donne une couche en dents de scie et un acier fortement allié donne des couches qui ont tendance à être plates [31, 42, 55].

Les caractéristiques de la structure des couches de borure obligent à supposer que les cristaux de borures sont orientés dans le revêtement de telle sorte que les directions dans lesquelles la diffusion du borure se produit plus facilement soit perpendiculaires au front de diffusion. Dans la partie plus externe de la couche, les cristaux sont placés au hasard, tandis que dans la partie la plus interne, une orientation privilégiée progressive se produit. Par

conséquent, l'épaisseur de la zone désordonnée la plus externe peut être influencée par les conditions de traitement [56 - 57].

La microstructure montre trois régions distinctes : une couche superficielle constituée de borures, une zone de diffusion riche en B et un substrat non altéré par le bore [14].

La phase FeB riche en B contient environ 16.23% en poids en B et n'est pas souhaitable car FeB est plus fragile que la phase Fe₂B contenant 8.8% en poids de B. De plus, les phases FeB et Fe₂B présentent des coefficients de dilatation thermique sensiblement différents. La formation de fissures est souvent observée à l'interface entre FeB et Fe₂B. Une seule couche de Fe₂B offre une résistance à l'usure et des propriétés mécaniques supérieures [58].

1.11 Exemples d'applications industrielles de la boruration

Les pièces qui ont été soumises à la boruration sont largement utilisées dans diverses applications industrielles en raison des multiples avantages offerts par les couches FeB et Fe₂B. Les outils préalablement borurés sont utilisés dans des applications à des température élevées tels que le formage à chaud de métaux ou de verres. L'industrie du textile fait également appel à la boruration. On trouve une grande diversité d'applications pour la boruration dans les différents secteurs industriels [59] :

- Le secteur de construction mécanique, tels que les disques de freins, les buses à vapeur, plaque d'appui et de criblage et les outils d'estampage ;
- L'industrie automobile dont on trouve les engrenages, les culbuteurs et les soupapes ;
- L'industrie de bâtiments, ici nous avons les éléments de transport et d'utilisation du bétons, guides chaînes-scie de tronçonneuses qui figurent comme exemples ;
- L'industrie chimique comme les moteurs de chemises de pompes, les bacs destinés à contenir de l'acide, de la cryolite, du zinc ou de l'aluminium fondus.
- L'industrie de textile et de plastiques tels que les buses, les tubes, les molettes de coupe et les cylindres.

1.12 Conclusion.

La boruration est une technique employée pour créer des couches dures résistantes à l'usure et à la corrosion. Elle peut être réalisée par différents procédés, tels que la boruration solide, liquide ou gazeuse.

Les borures formés présentent des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques qui suscitent un vif intérêt dans divers domaines industriels en raison de leur performance.

Avec cette technique, on peut former des couches traitées par boruration à composition monophasées (une seule couche contenant Fe_2B) ou biphasées (couche à deux phases : FeB et Fe_2B).

La boruration présente des avantages significatifs par rapport aux autres méthodes de traitement de surfaces des matériaux. Le processus de boruration solide, en utilisant des mélanges de poudre, est simple et ne requiert qu'un équipement minimal.

CHAPITRE 2

Notions générales sur la corrosion

CHAPITRE 2 : NOTIONS GENERALES SUR LA CORROSION.

2.1. Introduction

Le métal reste stable indéfiniment tant qu'il est conservé dans le vide ou qui l'a une surface isolée de manière parfaite. En cas d'isolation imparfaite, la surface du matériau touche l'environnement extérieur et peut subir diverses altérations, rendant le matériau plus susceptible à la corrosion, dans ces conditions. Cette corrosion peut se manifester de différentes manières [60].

La corrosion n'est pas limitée seulement pour les aciers mais aussi pour les métaux, les polymères et les céramiques. C'est le résultat d'une réaction chimique et/ou physique entre le matériau et son environnement [61].

On trouve une très grande utilité des aciers dans les différents domaines industriels, grâce à leurs caractéristiques mécaniques remarquables présentées, notamment la résistance à la traction, la résistance au choc, la résistance au cisaillement, la résistance à la fatigue, la dureté ... etc., le tout à un coût relativement faible. Cependant, ils présentent parfois des résistances contre la corrosion qui ne sont pas toujours souhaitables et satisfaisantes.

2.2. Notions générales sur le processus de corrosion

2.2.1 Définition

La corrosion est la dégradation des matériaux avec la perte de ses propriétés (mécaniques), cette dégradation démarre par l'altération de l'état de la surface.

Selon la norme ISO 8044, la corrosion est également décrite comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement. Cela provoque des altérations dans les propriétés du métal, fréquemment, accompagnées d'une détérioration fonctionnelle tant du métal lui-même que de son environnement ou de son système technique [60, 62].

En d'autres termes, la corrosion désigne le phénomène de transfert des métaux en oxydes, sulfures, carbonates, ... etc., (leur état original), en présence d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, ce qui entraîne par la suite une détérioration de leurs propriétés intrinsèques [63].

Du point de vue de l'ingénieur de construction, la corrosion est dommageable : elle détruit un matériau ou dégrade ses propriétés fonctionnelles, le rendant ainsi inadapté à l'usage pour lequel il était initialement destiné. Les dommages dus à la corrosion sont la

dégradation d'un matériau ou de ses propriétés fonctionnelles par une réaction chimique avec l'environnement. Les matériaux peuvent également être endommagés par l'usure, ce qui résulte du frottement entre les couches solides, de l'impact de fluides ou de particules solides. L'usure entraîne une perte progressive d'une surface du matériau par des mécanismes mécaniques, mais les interactions chimiques entre le matériau et son environnement ralentissent ou accélèrent souvent les dommages [61].

2.2.2 Facteurs de corrosion

La corrosion des métaux résulte d'une réaction d'oxydo-réduction (redox) irréversible qui se produit entre le métal et un agent oxydant présent dans le milieu corrosif. Cette réaction implique l'oxydation du métal et la réduction de l'agent oxydant, conduisant à la formation d'un métal oxydé et un agent réducteur, cela peut être résumé dans l'équation suivante [61] :



La corrosion est causée par multiples facteurs complexes qui résultent d'interactions chimiques et /ou physiques complexes entre le matériau et le milieu dont il est présent [64].

Les facteurs les plus connus influençant la corrosion sont :

- La composition chimique du métal fait référence à la nature et la quantité des éléments chimiques qui le composent (composition d'alliage). Elle est déterminée par la proportion relative des différents éléments présents dans le matériau. La composition chimique peut influencer les propriétés physiques et mécaniques du métal, ainsi que sa résistance à la corrosion.
- La microstructure du métal qui se réfère à l'organisation et à l'agencement pour les grains et les phases présentes à l'échelle microscopique. Elle est le résultat du processus de solidification, de refroidissement et de traitement thermochimique subis par le matériau. La microstructure peut avoir un impact significatif sur les propriétés mécaniques, la ductilité, la résistance à la corrosion et d'autres caractéristiques du matériau.
- La composition chimique de l'environnement se réfère à la nature et à la quantité des substances chimiques présentes dans le milieu qui entoure le matériau. Cela peut inclure l'air (teneur en oxygène), l'eau (salinité ou acidité du milieu), les produits chimiques industriels (concentration des réactifs, la présence d'inhibiteurs), les contaminants (présence de bactéries), etc. qui peuvent jouer un rôle crucial dans la

corrosion des métaux, car certaines substances chimiques peuvent agir comme des agents oxydant ou corrosifs, accélérant ainsi les réactions de corrosion.

- Les conditions d'emploi qui font référence aux circonstances et aux environnements dans lesquels le matériau est utilisé. Cela inclut des aspects tels que la température, l'humidité, la pression, l'état de la surface du métal et la forme des pièces ainsi que le procédé d'assemblage. La connaissance des conditions d'emploi est essentielle pour évaluer la performance et la durabilité du matériau, ainsi que pour comprendre les facteurs qui peuvent influencer sa corrosion, sa dégradation ou son comportement mécanique.
- Le facteur de temps est utilisé pour étudier et comprendre comment la corrosion se développe et se propage au fil du temps. Il est utilisé pour mesurer la durée nécessaire à la formation de dépôts, de produits de corrosion ou de détérioration du matériau, ainsi que pour étudier les variations de corrosion dans différentes périodes de temps.

2.2.3 Les différents processus de corrosion

Ce chapitre se concentrera principalement sur la corrosion électrochimique, car elle est l'un des phénomènes les plus importants associés à la corrosion de l'acier. Elle implique des réactions électrochimiques entre le matériau et son environnement, en présence d'électrolytes, c'est-à-dire elle se produit lorsque des zones cathodiques et anodiques se forment à la surface du métal. Lorsqu'elles sont exposées à une solution électrolytique conductrice d'ions, ces zones peuvent subir des processus d'oxydation et de réduction [65].

Il convient de préciser que la corrosion possède différents processus, qui peuvent interagir et se combiner, conduisant à des formes de corrosion complexes et variées, notamment :

a) La corrosion aqueuse

Elle se produit lorsque le matériau est exposé à l'eau ou à des solutions aqueuses contenant des substances corrosives.

b) La corrosion par érosion

Qui est un processus de corrosion accélérée causé par l'impact ou l'abrasion de particules solides, de fluides ou de gaz à grande vitesse sur la surface du matériau.

c) La corrosion chimique

La corrosion chimique se réfère à l'attaque directe du métal par son environnement. Ce

phénomène de corrosion se produit dans des solutions non électrolytes ou en présence des produits gazeux tels que l'oxygène, le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone (réactions chimiques entre le matériau et des agents corrosifs non aqueux).

La corrosion chimique peut également être produite lorsque certains métaux sont attaqués par d'autres métaux liquides (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (par exemple, l'aluminium dans le tétrachlorure de bore) [66].

d) La corrosion électrochimique

Lorsque le réactif est liquide, il est en général, associé à une corrosion électrochimique qui se produit principalement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes, ainsi que la réduction d'agent corrosifs présente dans la solution électrolytique. En outre, elle survient grâce à des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique en contact avec celui-ci (figure 2.1).

La présence des hétérogénéités, que ce soit dans le métal lui-même ou dans le réactif, est responsable de la formation d'une pile. Cette pile permet le passage d'un courant électrique entre les anodes et les cathodes dans le réactif. Les zones anodiques sont ainsi attaquées (corrodées). Il est important de noter que cette corrosion nécessite la présence d'un réducteur tels que l'eau ou l'hydrogène. En leurs absence, la réaction anodique nécessaire pour la corrosion du métal ne peut se produire [67].

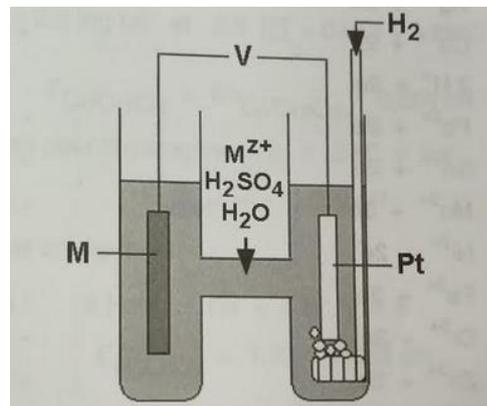


Figure 2.1 : Cellule électrolytique M-H₂ [60].

e) La corrosion bactérienne

Ce phénomène est principalement causé par des micro-organismes, tels que les bactéries, qui peuvent coloniser la surface du matériau et provoquer des réactions chimiques corrosives. Généralement, elle est observée au niveau des canalisations ou des réservoirs enterrés : ces bactéries anaérobiques ont la capacité de convertir certains éléments chimiques présents dans le matériau en ion métallique, ou libèrent des produits chimiques agressifs qui corrodent le métal [60].

2.3. Corrosion électrochimique des aciers

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux se produit par le biais de réactions qui se déroulent à l'interface entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte) [60].

2.3.1. La double couche électrique

On peut considérer un métal comme un composé globalement neutre, composé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré leur mobilité, les électrons sont contraints à rester près du cristal en raison de la force d'attraction exercée par les noyaux positifs, ce qui crée une barrière de potentiel empêchant leur éloignement de la surface. Il existe toutefois une probabilité pour qu'un électron traverse cette barrière et vienne se placer au voisinage de la surface (effet tunnel). En absence d'un environnement externe, la surface d'un matériau métallique peut donc être envisagée de manière simplifiée comme la superposition de deux couches minces. La première couche, de charge positive, située immédiatement sous la surface solide, tandis que la seconde couche, de charge négative, située à la surface. Cette région où se produit une séparation de charges est connue sous le nom de la double couche électrique (voir la figure 2.2) [60].

Lorsqu'un métal est immergé dans une solution aqueuse, cela entraîne une perturbation locale des arrangements moléculaires et ioniques, ce qui modifie la distribution des charges électriques au sein de la double couche. Afin de maintenir l'équilibre électrique, les charges présentes dans la phase liquide doivent être compensées par des charges électriques superficielles, équivalentes en nombre mais opposées en termes de charge, sur la surface du métal, assurant ainsi la neutralité électrique [61].

L'interface métal – solution est constituée d'une double couche qui va contenir toutes les espèces chargées et les dipôles orientés.

La double couche est formée [60] :

- D'une couche compacte (de Helmholtz ou Stern) ;
- D'une couche diffuse (de Gouy-Chapman).

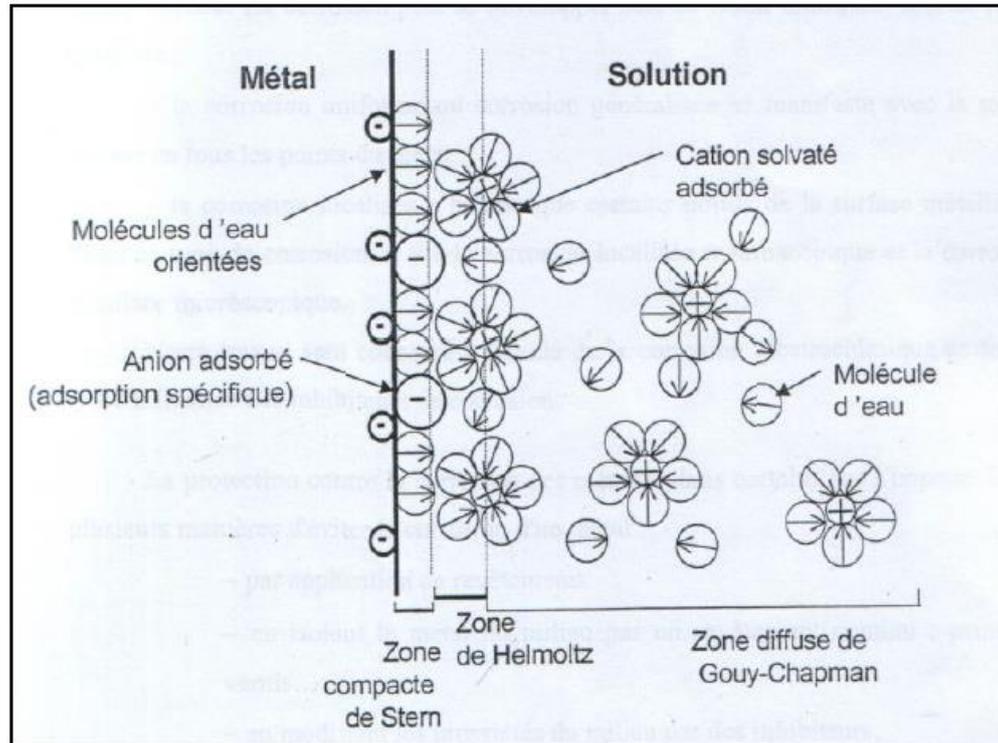


Figure 2.2 : Présentation illustrative de la double couche à l'interface entre le métal et la solution [68].

2.3.2. Vitesse d'un processus électrochimique élémentaire

La vitesse des réactions électrochimiques est étroitement liée à l'intensité du courant I . De plus, il est important de noter que les réactions ne peuvent se produire que dans une certaine plage de potentiel spécifique. Par conséquent, il existe une corrélation entre la vitesse et le potentiel, ainsi qu'entre le courant et le potentiel. L'étude des courbes intensité/potentiel constitue une partie essentielle de l'électrochimie. Ces courbes nous renseignent des paramètres thermodynamiques et cinétiques du processus électrochimique. Elle représente un outil puissant pour comprendre les mécanismes réactionnels [62].

Le potentiel de la cellule électrochimique E est défini comme la différence de potentiel entre l'électrode de travail Φ_m et le potentiel de l'électrode de référence située au sein de la solution Φ_{Ref} [69].

$$E = \Phi_m - \Phi_{ref} \quad (2.1)$$

La surtension interfaciale η_i qui intervient dans les équations cinétiques est définie par :

$$\eta_i = \Phi_m - \Phi_0 \quad (2.2)$$

Où Φ_0 est le potentiel dans la solution juste adjacente à l'électrode de travail. On peut donc écrire :

$$E = \Phi_m - \Phi_0 + \Phi_0 - \Phi_{ref} = \eta_i + R_e I \quad (2.3)$$

Avec $R_e I$: la chute ohmique dans la solution.

a) Lois de Nernst

En générale, les métaux se présentent sous forme d'oxydes, de sulfates ou de carbonates. Une fois qu'ils ont subis une réduction pour atteindre leur état métallique comme c'est le cas du fer, ils ont une propension à retourner à leur état initial, c'est-à-dire à leur forme oxydée qui est thermodynamiquement plus stable. Ce processus chimique est connu sous le nom de corrosion.

Un équilibre dynamique se forme rapidement, impliquant la dissolution du métal (oxydation), cet équilibre est caractérisé par un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal Ox et l'électrolyte contenant les ions [63 - 65].

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad (2.4)$$

Cette loi de Nernst est démontrée comme suit :

$$E_{abs} = \Phi_M - \Phi_S \quad (2.5)$$

$$\Delta G^* = \Delta G \pm n F \beta \Delta E \quad (2.6)$$

En électrochimie, il est nécessaire de noter les réactions dans le sens de la réduction



$$\text{Thermodynamiquement à l'équilibre : } \sum v_i \mu_i^* = 0 \quad (2.8)$$

μ_i^* : Potentiel électrochimique du constituant i , dans la phase du potentiel ϕ considéré.

$$\mu_i^* = \mu_i \pm n_i F \phi \quad \text{avec } (\mu_i: \text{terme chimique, } n_i F \phi : \text{terme électrique})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{avec } (\mu_i^0: \text{terme standard, } RT \ln a_i : \text{terme variable})$$

En appliquant ces équations sur notre réaction : $-M + M^{n+} + ne^- = 0$, on obtient alors :

$$\mu_M^* = \mu_M = \mu_M^0 \quad (\text{cas d'un métal})$$

$$\mu_{M^{n+}}^* = \mu_{M^{n+}} + n F \phi_S = \mu_{M^{n+}}^0 + RT \ln [M^{n+}] + n F \phi_S$$

$$\mu_{e^-}^* = \mu_{e^-} - n F \phi_M = \mu_{e^-}^0 - RT \ln (a_{e^-}) - F \phi_M \quad (RT \ln a_{e^-} \text{ est pratiquement négligeable})$$

$$\text{Donc : } \mu_{e^-}^* = \mu_{e^-}^0 - F \phi_M$$

$$-M + M^{n+} + ne^- = 0$$

$$-\mu_M^0 + \mu_{M^{n+}}^0 + RT \ln [M^{n+}] + n F \phi_S + n\mu_{e^-}^0 - nF \phi_M = 0$$

$$\Rightarrow \phi_M - \phi_S = \frac{-\mu_M^0 + \mu_{M^{n+}}^0 + \mu_{e^-}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

$$\Rightarrow \phi_M - \phi_S = E_{\text{stand}} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \Rightarrow \text{loi de Nernst} \quad (2.9)$$

b) Diagramme de pourbaix

Lorsque nous immergeons un métal, en fer par exemple, dans une solution contenant les ions métalliques, une différence de potentiel se crée entre le métal et la solution, connue sous le nom de potentiel d'électrode. Chaque paire oxydo-réducteur possède un potentiel d'électrode par rapport à une électrode de référence. Après un certain temps, lorsque ces deux couples sont en présence, une différence de potentiel se forme entre l'électrode métallique et la solution, cela appelée 'potentiel de corrosion'.

Le potentiel du métal est étroitement lié à son environnement. Le pH du milieu environnant peut affecter certains potentiels d'électrode. En utilisant les équations d'équilibre dérivées de l'équation de Nernst, on peut tracer le diagramme de Pourbaix $E = f(\text{pH})$, qui donne le potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction. Le potentiel E varie en fonction du pH de la solution. Les diagrammes de Pourbaix (potentiel-pH) fournissent des informations sur les réactions de corrosion métallique (voir figure 2.3) [66 - 67].

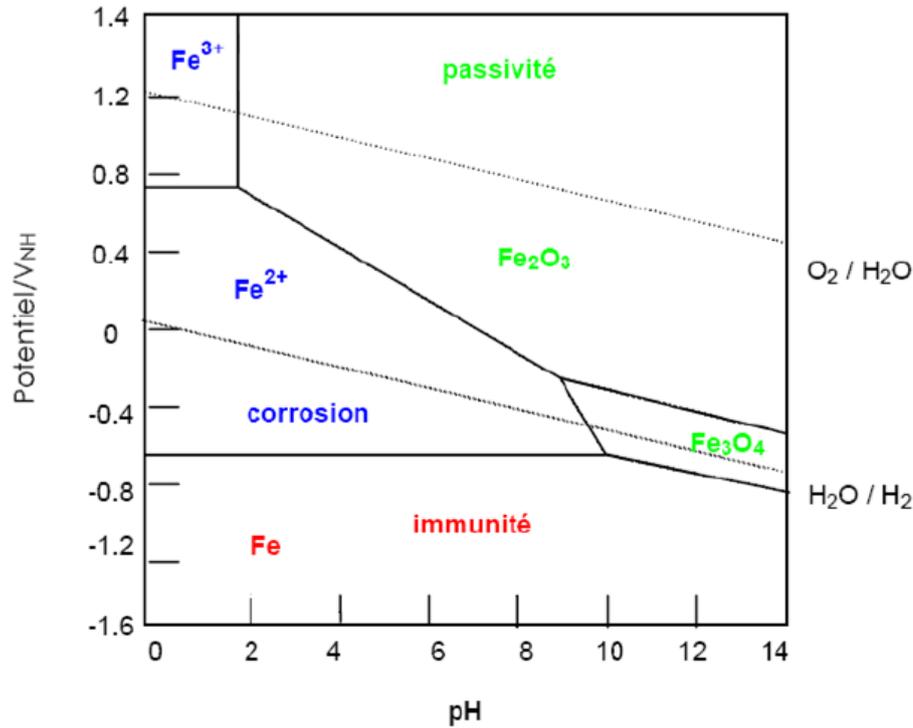


Figure 2.3 : Diagramme de Pourbaix relatif du fer dans un milieu aqueux (Fe-H₂O) [66].

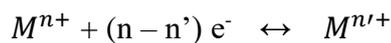
Dans ce diagramme de Pourbaix relatif au fer en milieu aqueux, les zones délimitées par des lignes continues représentent les éventails de valeurs de couple (E, pH) dans lesquelles une espèce spécifique est stable.

Ce diagramme de Pourbaix identifie trois zones distinctes :

- Une première zone de corrosion, indique les régions de stabilité des espèces solubles du fer (Fe²⁺).
- Une deuxième zone de passivité, qui indique les régions de stabilité d'un de ses oxydes (Fe₂O₃, Fe₃O₄).
- Une troisième zone d'immunité, correspond à des plages de valeur où le métal (Fe) ne réagit pas et reste stable.

Ces trois zones peuvent être déterminées en calculant les trois droites d'équilibres :

- Premier équilibre : mise en jeu des électrons :



$$E_{M^{n+}/M^{n'+}} = E_{M^{n+}/M^{n'+}}^{\circ} + \frac{RT}{(n-n')F} \ln\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_{M^{n'+}}}\right) \quad (2.10)$$

- Deuxième équilibre : mise en jeu des H⁺



$$K_e = \frac{a_{H^+}^n}{a_{M^{n+}}} = \frac{[H^+]^n}{[M^{n+}]}$$

$$pH = \frac{1}{n} \log\left(\frac{1}{K_e[M^{n+}]}\right) \quad (2.11)$$

- Troisième équilibre : mise en jeu des électrons et des H⁺ :



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_M - 2.3 \frac{mRT}{nF} pH \quad (2.12)$$

c) Relation courant-tension

Grace à la loi de Nernst, nous pouvons établir une relation entre l'évolution du système et la différence de potentiel entre les deux éléments, ce qui nous permet de déterminer le potentiel d'équilibre de l'électrode. Le système est inévitablement en déséquilibre lors de la circulation du courant dans la cellule galvanique. La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant i et une réaction ne peut se produire que dans une plage de potentiel spécifique. Par conséquent, il est possible de corrélérer le courant qui est un paramètre cinétique avec le potentiel qui est à son tour un paramètre thermodynamique.

La cinétique de transfert de charge est décrite par la loi de Butler-Volmer (BV), qui est démontrée comme suit [62] :

$$i = n.F.v$$

$$v = K.C \quad (C : \text{concentration})$$

$$K = K' \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

$$K' = \frac{kT}{h} \quad (k : \text{cste de Boltzmann, } h : \text{cste de Planck})$$

- **Réaction anodique** : Red \rightarrow Ox + ne⁻

$$\Delta G_a^* = \Delta G_a - \alpha n F E \quad (\alpha : \text{coefficient de transfert anodique})$$

$$\Rightarrow i_a = nF K' \exp\left(-\frac{\Delta G_a - \alpha n F E}{RT}\right) \cdot C_{\text{Red,S}} \quad (2.13)$$

- **Réaction cathodique** :

$$\Rightarrow i_c = nF K' \exp\left(-\frac{\Delta G_c - \beta n F E}{RT}\right) \cdot C_{\text{Ox,S}} \quad (\beta : \text{coefficient de transfert cathodique}) \quad (2.14)$$

$$i_g = i_a + i_c$$

$$i_g = i_a - i_c = nF(v_a - v_c)$$

$$i_g = n F [k' \cdot C_{\text{Red,S}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a - \alpha nFE}{RT}\right) - k' \cdot C_{\text{Ox,S}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c - \beta nFE}{RT}\right)]$$

$$K'_a = k' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \quad ; \quad K'_c = k' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right)$$

$$i_g = n F [K'_a C_{\text{Red,S}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right) - K'_c \cdot C_{\text{Ox,S}} \cdot \exp\left(\frac{-\beta nFE}{RT}\right)] \quad (2.15)$$

À l'équilibre : $i_g = 0 \Rightarrow |i_a| = |i_c| = i_0$: densité de courant d'échange intrinsèque

$$\alpha + \beta = 1 \Rightarrow \beta = 1 - \alpha$$

$$(2.13) \Rightarrow n F K'_a C_{\text{Red,S}} = \frac{i_0}{\exp\left(\frac{\alpha nFE_{eq}}{RT}\right)}$$

$$(2.14) \Rightarrow n F K'_c C_{\text{Ox,S}} = \frac{i_0}{\exp\left(\frac{(1-\alpha) nFE_{eq}}{RT}\right)}$$

$$(2.15) \Rightarrow i_g = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF(E-E_{eq})}{RT}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) nF(E-E_{eq})}{RT}\right)$$

$$\rightarrow i_g = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (2.16)$$

d) Notion de la cinétique électrochimique (droites de Tafel)

Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF\eta_a}{RT}\right) \quad (2.17)$$

La courbe de polarisation anodique peut être décrite par la formule de Tafel

$$\eta_a = b_a \ln\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad \text{avec : } b_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (2.18)$$

Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) nF\eta_c}{RT}\right) \quad (2.19)$$

La courbe de polarisation cathodique peut être décrite par la formule de Tafel

$$\eta_c = b_c \ln\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad \text{avec : } b_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.20)$$

La relation de Stern Geary permet de déterminer le courant de corrosion en utilisant les relations précédentes de manière simple et directe :

$$i_0 = i_{corr} = \frac{1}{2.303R_p} \frac{b_a \cdot b_c}{(b_a + b_c)} \quad (2.21)$$

Dans un diagramme semi logarithmique $i(E)$, nous avons :

b_a : pente de Tafel positive (anodique)(V/décade)

b_c : pente de Tafel négative (cathodique) (V/décade)

R_p : la résistance de polarisation.

Théoriquement, il est possible de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu spécifique, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation (figure 2.4) [60, 70].

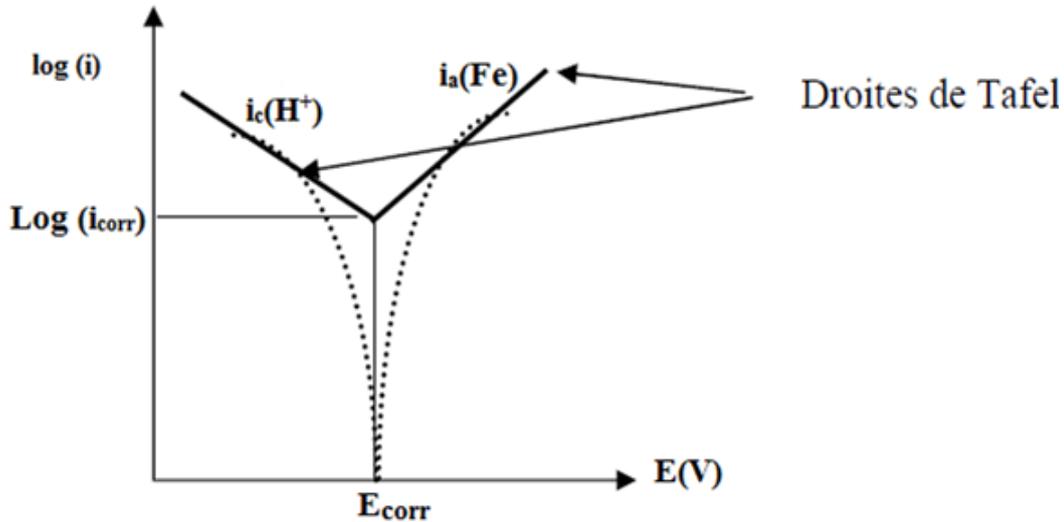


Figure 2.4 : Courbe $\log(i) = f(E)$ et les droites de Tafel [66].

e) Loi de Faraday

La perte de masse est un phénomène caractéristique de la corrosion d'un métal. Lorsque le métal est soumis à une attaque électrochimique, il subit une détérioration qui se traduit par une diminution de masse. Donc, il est indispensable de quantifier la quantité du métal dissous en fonction du temps [71]. La loi de Faraday permet de déterminer cette perte de masse m (en grammes) :

$$m = \frac{A}{nF} i_{corr} \cdot t \quad (2.22)$$

D'après cette relation, pour un métal spécifique, la perte de masse dépend fortement et directement du courant de corrosion.

La vitesse de corrosion peut être calculée en utilisant les droites de Tafel combinées à la loi de Faraday. La formule s'exprime en fonction des paramètres de l'acier et est comme

suit [70] :

$$V = \frac{M \cdot i_{corr} \cdot 24.365}{nF \rho \cdot S} \quad (2.23)$$

La démonstration de la loi de Faraday :

$$N = \frac{Q}{nF} \quad \text{et} \quad N = \frac{m}{M}$$

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

Pour une cathode de surface A : $I = i A$

$$\text{La vitesse : } V = \frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{nF} \right) = \frac{1}{nF} \frac{dQ}{dt} = \frac{I}{nF}$$

$$V \text{ en mole/s : } V = \frac{I}{nF}$$

$$V = \frac{iA}{nF} \Rightarrow \frac{V}{A} = \frac{i}{nF}$$

$$\text{Le flux } v = \frac{i}{nF}$$

$$i = v n F$$

$$V = \frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m}{M} \right) = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{M} \frac{dm}{dt} = \frac{I}{nF} \Rightarrow \Delta m = \frac{MI}{nF} \Delta t$$

$$\Rightarrow \Delta m = k I \Delta t \quad \text{loi de Faraday}$$

$$\Rightarrow \Delta m = k i A \Delta t$$

$$\Delta m = \rho \Delta V = \rho A \Delta e \Rightarrow \rho A \Delta e = k A i \Delta t \Rightarrow \frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{M}{nF \rho} i$$

Les métaux sont classés en plusieurs catégories, qui sont présentées dans le tableau 2.1, selon leurs vitesses de corrosion [65].

Tableau 2.1: Cinétique de corrosion.

Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)	Résistance à la corrosion
< 0,02	Extraordinaire
< 0,05	Très résistant
< 0,50	Résistant
< 1.00	Peu résistant (acceptable)
< 5.00	Faible résistance
>5.00	Non résistante (inacceptable)

2.4 Les différentes formes de corrosion

Il existe différents types de corrosion (Figure 2.5), dont il est important de noter que chacun de ces types peut être influencé par divers facteurs tels que la composition chimique du métal, l'environnement corrosif, la température et les contraintes mécaniques, ce qui peut conduire à des variations dans les manifestations et les mécanismes spécifiques de la corrosion.

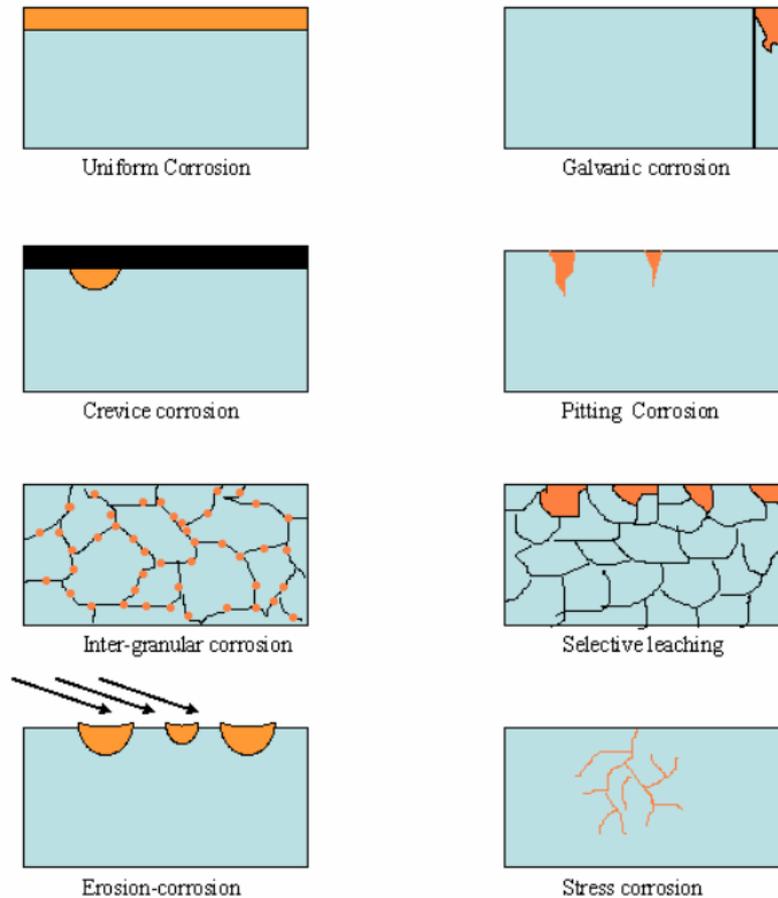


Figure 2.5: Les différents types de corrosion [61].

2.4.1 Corrosion uniforme

Il s'agit d'un type de corrosion où la détérioration se produit de manière uniforme sur toute la surface du métal exposé au milieu corrosif (Figure 2.6). Cela se traduit par une perte de manière régulière et constante. Les métaux en contact avec des acides forts sont parfois sujets à une corrosion uniforme. On peut contrôler ce type de corrosion par la mesure de l'épaisseur ou le poids du métal [62, 72].

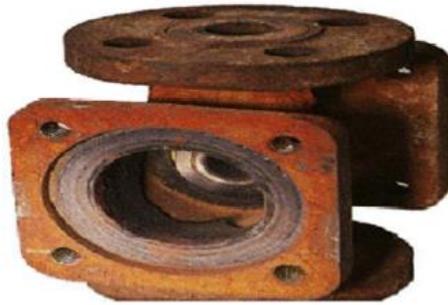


Figure 2.6 : Corrosion uniforme d'un acier (la rouille) [73].

2.4.2 Corrosion sous forme de piqure

Il s'agit d'une corrosion localisée qui se manifeste par petites piqures ou trous sur la surface du métal (Figure 2.7). Elle est généralement causée par des hétérogénéités locales dans l'environnement corrosif. Ces attaques sont le résultat d'une dépassivation locale de la surface du matériau, ce qui entraîne une rupture du film d'oxyde protecteur, sous l'influence du milieu environnant. La dépassivation peut être facilitée par des actions mécaniques externes, une faiblesse locale du film passif telle que la présence d'inclusions non métalliques, une passivation incomplète telle qu'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion, ou une absence d'hétérogénéité du matériau ou de l'environnement [60].



Figure 2.7 : Corrosion par piqure d'un acier inoxydable [62].

Les facteurs déclenchant en sont la teneur en chlorures de la solution, la température et le potentiel d'électrode, ou une combinaison des trois. La corrosion par piqure peut être observée pour tous les alliages industriels ou de haute pureté, lorsque les conditions sont réunies [74].

Ce type de corrosion se produit lorsque des métaux, tels que les aciers inoxydables, qui sont notamment protégés par un film mince d'oxyde, entrent en contact avec un milieu

aqueux contenant des halogénures (ions de chlorure Cl^-), dans des conditions proches de la neutralité du pH. La corrosion qui en résulte est caractérisée par une détérioration localisée, formant des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau, à partir d'une ouverture de faible surface. La quantité de métal corrodé est généralement très faible. Ce type de corrosion est illustrée dans la figure 2.8 [73].

On observe une corrosion par piqûre sur les métaux passifs en présence de certains anions lorsque le potentiel dépasse une valeur critique. Ce procédé produit typiquement des cavités de diamètres de l'ordre de quelques dizaines de micromètres [61].

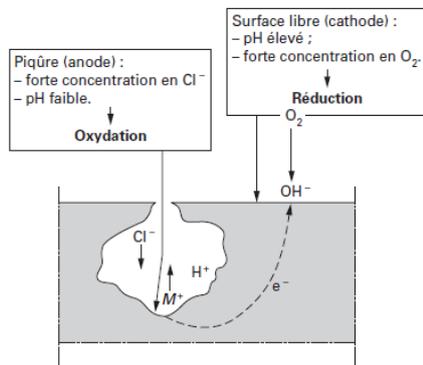


Figure 2.8 : Propagation d'une piqûre en milieu chloruré [75].

2.4.3 Corrosion galvanique (forme bimétallique)

La corrosion galvanique, également appelée corrosion bimétallique, résulte de la formation d'une cellule électrochimique entre deux métaux. C'est un processus qui se produit lorsque deux métaux différents sont mis en contact dans un milieu électrolytique (Figure 2.9). Le métal le plus électropositif (moins noble) se corrodé préférentiellement, tandis que le métal le plus noble est protégé (figure 2.10) [61, 76].

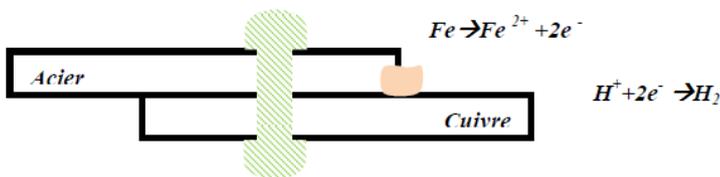


Figure 2.9 : Exemple de corrosion galvanique [77].

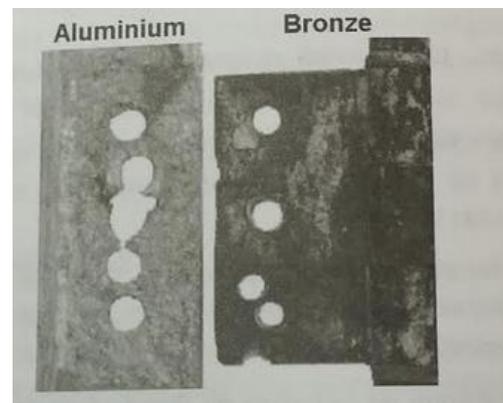


Figure 2.10 : Corrosion galvanique d'un élément de charnière en Al couplé avec du bronze [60].

2.4.4 Corrosion sous forme caverneuse

Elle est principalement observée dans les alliages passivables tels que les aciers inoxydables, les alliages de titane et d'aluminium. Ce type d'attaque se produit généralement au niveau des sites non homogène du métal. Elle forme des cavités ou des cratères profonds dans le métal, souvent causée par des conditions corrosives particulières, telles que des concentrations élevées de certaines substances chimiques. Ce type de corrosion se produit lorsque la solution reste en contact avec les sites hétérogènes avant que la couche isolante (film d'oxyde) ne se rompe. Une fois que la surface est passivée, un processus de corrosion lent peut toujours se produire, entraînant une légère acidification de la solution environnante. Dans telles conditions, lorsque la solution devient plus acide à cet endroit, ce site devient plus vulnérable et devient le point focal d'une attaque localisée. Cela est illustré dans la figure 2.11 [78].

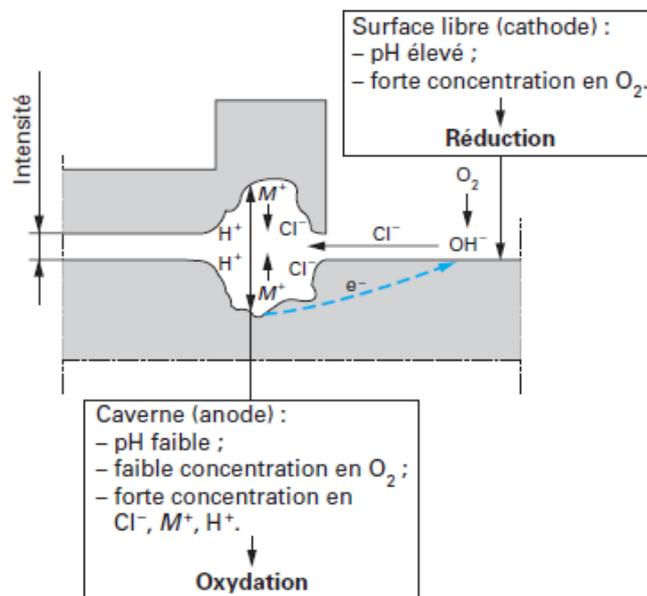


Figure 2.11 : Illustration de la corrosion caverneuse [75].

2.4.5 Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire se produit le long des limites de grains du métal (les joints de grains), comme son nom l'indique. Elle se produit généralement en raison de la sensibilité du matériau à certains agents corrosifs. Elle peut affaiblir la structure métallique et entraîne une défaillance prématurée. En effet, les joints de grains sont des zones présentant un désordre

par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent donc de nombreux défauts de structure tels que les lacunes et dislocations, ce qui favorise la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures. De plus, ces zones sont propices à la ségrégation d'impuretés en solution solide. Bien entendu, elle est liée aux traitements thermiques qui conduisent à une précipitation préférentielle des phases aux joints de grains [60 - 61].

Cette manifestation est quasiment invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la résistance mécanique du métal. Dans les aciers inoxydables, on observe toujours la corrosion intergranulaire, qui est principalement causée par la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains. Cette précipitation entraîne un appauvrissement en chrome dans les zones adjacentes, les rendant ainsi plus sensibles à la corrosion (voir figure 2.12) [79].

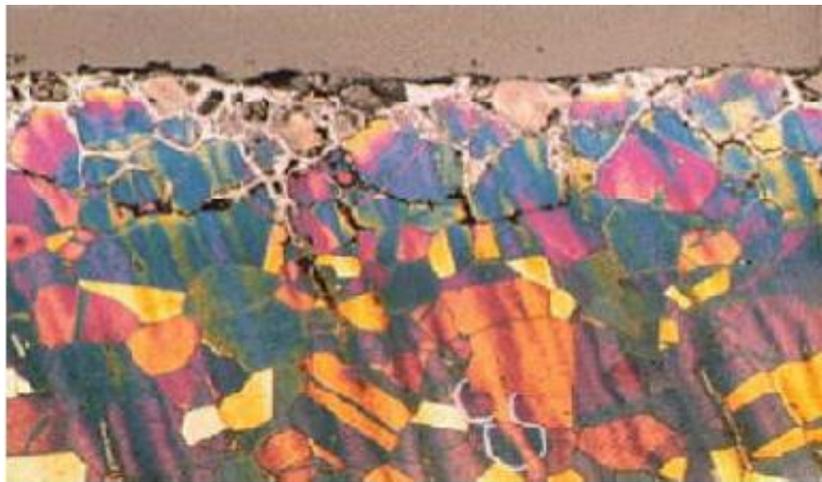


Figure 2.12 : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl [79].

2.4.6 Corrosion par frottement

Ce type de corrosion survient lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et subissent un mouvement relatif, ce qui entraîne une détérioration due à la friction et à l'action corrosive.

2.4.7 Corrosion sous l'application des contraintes mécaniques

La corrosion sous contraintes mécaniques se produit lorsque le métal est soumis à une contrainte mécanique, telle que la traction, tout en étant exposé à un milieu corrosif. Cela peut provoquer une dégradation accélérée du métal qui conduit par la suite à des fissures jusqu'à une rupture prématurée comme le cas de la figure 2.13. La corrosion est localisée et apparaît sous

forme des fissures [79].



Figure 2.13 : La corrosion sous contraintes mécaniques [74]

2.5 Classification des procédés de protection contre la corrosion

Les problèmes de la corrosion sont souvent complexes et délicats à résoudre, ce qui demande de la prudence et l'ingéniosité lors du choix du facteur de protection contre la corrosion [80]. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour minimiser la corrosion des ouvrages d'art [61]. Il convient de noter que les procédés suivants peuvent être utilisés seuls ou en combinaison, en fonction des besoins spécifiques et des conditions environnementales. Le choix du procédé de protection contre la corrosion dépendra de divers facteurs tels que le matériau, l'environnement corrosif, le coût, la durabilité et les contraintes opérationnelles.

Les différents procédés de protection contre la corrosion sont :

- Conception et sélection des métaux appropriée ;
- Choix judicieux du matériel ;
- Contrôle de l'environnement ;
- Techniques de modifications de la surface
- Protection par inhibiteurs de corrosion ;
- Revêtements protecteurs ;
- Protection électrochimique ;
- Protection par un traitement de surface.

Les deux premiers sont des mesures préventives. Prises au bon moment, elles permettent aux ingénieurs de minimiser les problèmes de corrosion sur les côtes d'addition

marginales. Les mesures de protection telles que l'utilisation de revêtements, d'inhibiteurs ou de protection électrochimique nécessitent généralement des connaissances plus approfondies et souvent l'intervention d'un spécialiste. Ils génèrent généralement des coûts liés à la maintenance et au contrôle [61].

Lors de la spécification des matériaux pour un projet donné, la résistance à la corrosion n'est qu'un critère parmi tant d'autres, mais elle revêt une importance capitale pour la durée de vie et la sécurité des installations des machines. La technique d'ingénierie en charge de la sélection des matériaux doit garder à l'esprit, toutefois, que pour de nombreuses applications, les polymères et les céramiques représentent une alternative intéressante aux métaux. Il existe de nombreuses sources d'information pouvant aider les ingénieurs à choisir des matériaux qui résiste à la corrosion [61] :

- Norme et standards ;
- Spécification des fournisseurs ;
- Littérature scientifique et technique ;
- Expérience précédente avec un équipement similaire ;
- Test de laboratoire.

2.5.1 Conception et sélection des métaux appropriés

Cette méthode de protection consiste à choisir des matériaux appropriés qui sont intrinsèquement résistants à la corrosion dans l'environnement prévu. La conception de la structure peut également être optimisée pour minimiser les conditions favorables à la corrosion, telles que la rétention d'humidité ou les zones de confinement.

2.5.2 Contrôle de l'environnement

Cette approche vise à modifier ou à contrôler l'environnement dans lequel le matériau est exposé afin de réduire les facteurs de corrosion. Cela peut inclure des mesures telles que la régulation de l'humidité, la modification de pH, la filtration des contaminants ou l'élimination des agents corrosifs.

2.5.3 Techniques de modification de la surface

Cette approche implique la modification de la surface du matériau pour améliorer sa résistance à la corrosion. Cela peut inclure des méthodes telles que le polissage, la passivation ou le grenailage.

2.3.4 Protection par inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques ajoutés à l'environnement corrosif pour ralentir ou empêcher la réaction de corrosion. Ils agissent en formant une couche protectrice sur la surface métallique ou en modifiant les caractéristiques chimiques de l'environnement pour réduire la corrosion. Ces inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans des environnements acides, des applications de vapeur et des systèmes de refroidissement. Le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [81].

La protection de la surface du matériau par un inhibiteur de corrosion peut être de nature permanente, assurant une protection continue, ou temporaire, offrant une protection pendant une certaine période, par exemple pendant le stockage [82].

L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion est une mesure de son pouvoir à réduire ou à prévenir la corrosion d'un matériau dans un environnement corrosif donné. Elle peut être évaluée en fonction de plusieurs critères :

- Diminution du taux de corrosion sans la modification des propriétés physico-chimiques du métal ;
- Formation de film protecteur ;
- Durée de protection (un inhibiteur efficace devrait maintenir sa performance protectrice pendant une période prolongée) ;
- Sensibilité aux conditions environnementales ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Compatibilité avec d'autres additifs ou matériaux (être stable même en présence d'autres composants du milieu) ;
- Avoir un coût minimal par rapport aux autres procédés de protection.

Il convient de noter que l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion peut varier en fonction des spécificités de l'application, du matériau protégé, de l'environnement corrosif et des conditions d'utilisation. Des tests et des évaluations approfondis sont souvent nécessaires pour déterminer l'efficacité réelle d'un inhibiteur de corrosion dans une situation donnée.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur composition chimique ou de leur mode d'action. Voici quelques exemples de classement des inhibiteurs de corrosion :

- Inhibiteurs de corrosion inorganiques (les chromates, les nitrates, les phosphates, les silicates, etc.) ;
- Inhibiteurs de corrosion organiques (les amines, les amines grasses, les imidazolines, les sels d'ammonium quaternaire, etc.) ;
- Inhibiteurs de corrosion organométalliques ;
- Inhibiteurs de corrosion volatils (composés azotés volatils, les amines volatiles, etc.) ;
- Inhibiteurs de corrosion à film passif (les inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium et l'acier inoxydable) ;
- Inhibiteurs de corrosion mixtes (peuvent inclure une combinaison d'inhibiteurs inorganiques, organiques ou organométalliques pour améliorer l'efficacité de protection).

2.5.5 Revêtements protecteurs

Cette méthode consiste à appliquer une couche de revêtement (barrière physique entre le métal à protéger et le milieu agressif) sur la surface du matériau pour le protéger de l'exposition directe à l'environnement corrosif. Les revêtements couramment utilisés incluent les peintures, les vernis, les films polymères, les revêtements céramiques et les revêtements métalliques (comme la galvanisation). Donc on peut distinguer deux types, notamment les revêtements métalliques et non métalliques.

a) Revêtements non métalliques

Les revêtements non métalliques ne contiennent pas de composants métalliques. Ils peuvent être composés de polymères, de céramiques, de peintures ou d'autres matériaux non métalliques. Les revêtements non métalliques peuvent offrir une protection contre la corrosion en formant une barrière physique ou en inhibant les réactions chimiques indésirables entre le matériau de base et l'environnement corrosif [83].

Les revêtements non métalliques peuvent être :

- En polymères, tels que les résines époxy, les polyuréthanes ou les polyesters sont utilisés pour créer des revêtements protecteurs sur les surfaces métalliques.

- En céramique, tels que les revêtements de zircone ou d'alumine, peuvent être utilisés pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion, l'usure ou les températures élevées.
- Peintures, ici on parle des peintures spéciales contenant des additifs anticorrosion sont utilisées comme revêtements protecteurs sur les surfaces métalliques [60, 84].

b) Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques consistent à appliquer une couche de métal sur la surface d'un matériau. Les revêtements métalliques offrent une excellente protection contre la corrosion en formant une barrière physique entre le matériau de base et l'environnement corrosif. Ils peuvent également améliorer la résistance à l'usure, la conductivité électrique ou thermique, ou encore l'apparence esthétique du matériau. Dans ce processus de protection, le métal d'apport ne réagit pas avec le substrat et n'y diffuse pas (figure 2.14) [85].

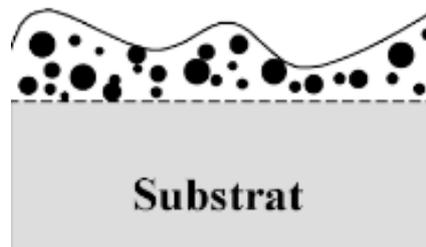


Figure 2.14 : Illustration du revêtement métallique [86].

2.5.6 Protection électrochimique

Il existe d'autres types de protection contre la corrosion, qui reposent sur un principe différent, en modifiant artificiellement le potentiel de corrosion naturel du métal.

a) Protection cathodique

Ce procédé consiste à fournir une source de courant électrique pour protéger le métal contre la corrosion. Il existe deux principaux types de protection cathodique : la protection par anode sacrificielle et la protection par courant imposé.

- **Protection par anode sacrificielle** : La protection contre la corrosion par anode sacrificielle, également appelée protection cathodique galvanique, est une méthode largement utilisée pour protéger les structures métalliques contre la corrosion. Elle consiste à placer une anode sacrificielle, souvent composée d'un métal plus réactif, à

proximité du matériau à protéger. L'anode sacrificielle se corrode préférentiellement par rapport au matériau à protéger, ce qui permet de prévenir la corrosion de ce dernier [87].

- **Protection par courant imposé :** Un courant continu est appliqué à la surface métallique à protéger à partir d'une source externe, telle qu'un générateur de courant ou un redresseur. Ce courant supplémentaire assure que la surface métallique fonctionne en tant que cathode et reste protégée contre la corrosion [87].

b) Protection anodique

Ce type de protection est utilisé pour les matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à inverser la polarité électrochimique, de sorte que la surface métallique à protéger devienne l'anode de la cellule électrochimique, limitant ainsi la corrosion. Cela peut être utilisé dans des situations spécifiques où l'anode doit être protégée, par exemple dans le cas de structures en béton armé. Même dans cette condition, une corrosion se produira mais à vitesse réduite, ce qui est acceptable, il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état de passivation à l'état actif se caractérise par une diminution de la densité de courant jusqu'à une valeur très faible. Dans le contexte industriel, il est fréquent d'utiliser la protection anodique pour préserver la passivité d'un métal.

2.5.7 Protection par un traitement de surface

Elle consiste à appliquer des traitements spécifiques sur la surface d'un matériau afin de le protéger contre les agressions corrosives. Ces traitements de surface visent à créer une barrière physique ou chimique entre le matériau et l'environnement corrosif, réduisant ainsi les risques de corrosion. Il existe plusieurs techniques à utiliser pour la protection contre la corrosion par traitements de surface [86].

Ces techniques de traitement de surface sont largement utilisées dans différents secteurs industriels pour protéger les matériaux contre la corrosion. Le choix du traitement de surface dépend du matériau de base, de l'environnement corrosif, des exigences de performance et des considérations économiques. Un traitement de surface approprié peut prolonger la durée de vie des matériaux et réduire les coûts liés à la corrosion.

a) Traitement par transformation structurale

Le traitement de surface par transformation structurale est une méthode de protection contre la corrosion qui vise à modifier la structure cristalline ou la composition chimique de la surface d'un matériau pour améliorer sa résistance à la corrosion. Ce type de traitement de surface est généralement réalisé par des processus thermiques (trempe) ou mécanique (grenailage, galetage) [85].

Ces traitements de surface par transformation structurale peuvent améliorer significativement la résistance à la corrosion des matériaux en modifiant leur structure ou leur composition chimique. Cependant, le choix du traitement approprié dépend du matériau de base, de l'environnement corrosif, les propriétés souhaitées et des contraintes de fabrication. Il est essentiel de comprendre les caractéristiques spécifiques du matériau et de consulter les experts pour choisir le traitement de surface le plus adapté.

b) Traitement par conversion

Le traitement de surface par conversion est une méthode de protection contre la corrosion qui vise à former une couche de conversion sur la surface d'un matériau. Cette couche de conversion, généralement mince et dense, est formée par une réaction chimique entre la surface du matériau et un produit chimique spécifique. Cette réaction chimique transforme la surface du matériau en une couche protectrice qui inhibe la corrosion (voir la figure 2.15). Les traitements de surface par conversion peuvent être réalisés par phosphatation, chromatisation, passivation ou par aluminisation [85].

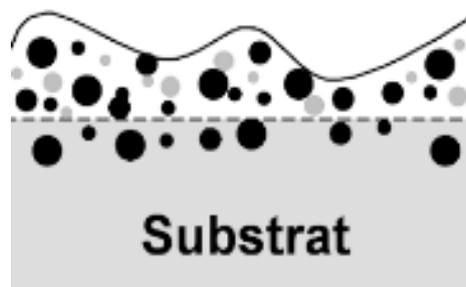


Figure 2.15 : Illustration du principe de la conversion [86].

Ces traitements de surface par conversion sont largement utilisés pour protéger les matériaux contre la corrosion. Ils offrent une protection efficace en formant une couche de conversion qui peut empêcher les agents corrosifs d'atteindre la surface du matériau.

c) **Traitement thermochimique de diffusion**

Le traitement de surface par diffusion est une méthode de protection contre la corrosion qui vise à améliorer les propriétés de surface d'un matériau en introduisant des éléments chimiques par diffusion à partir d'une source externe. Ce processus modifie la composition chimique de la surface du matériau et forme une couche de diffusion qui améliore sa résistance à la corrosion (voir la figure 2.16). Parmi les traitements de surface les plus couramment utilisés, on trouve la nitruration, la carbonituration, la boruration et la cémentation [88]. Ces traitements de surface par diffusion sont couramment utilisés pour améliorer la résistance à la corrosion des matériaux [62].

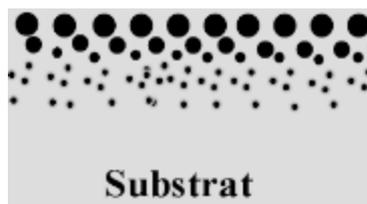


Figure 2.16 : Illustration du principe de diffusion [86].

2.6 Conclusion

L'un des principaux facteurs de la détérioration des structures industrielles est la corrosion des matériaux. La longévité de ces structures repose sur leur capacité à résister aux agressions physiques et chimiques de l'environnement, ainsi que sur la capacité des matériaux utilisés à se protéger contre ces attaques.

Afin d'optimiser le dimensionnement et de prévenir la corrosion de manière efficace, les concepteurs doivent acquérir une compréhension approfondie du processus de corrosion, ainsi que ses interactions avec l'environnement et la structure. Cela leur permettra de mettre en place des mesures de protection contre la corrosion plus résistante et durable.

CHAPITRE 3

Réalisation expérimentale de la boruration

CHAPITRE 3 : REALISATION EXPERIMENTALE DE LA BORURATION

3.1 Introduction

La réalisation expérimentale de la boruration nécessite une bonne compréhension des procédures et des paramètres spécifiques aux matériaux de base d'une part, et aux exigences de la boruration d'autre part. Il est important de suivre les bonnes pratiques de manipulation des produits chimiques, de la sécurité et de l'équipement de laboratoire lors de la réalisation de ces expériences.

Dans ce chapitre, nous avons décrit en détail le procédé expérimental pour réaliser la boruration. Nous avons suivi une démarche logique qui aboutira au choix de la technologie de la poudre de bore et à la détermination précise de sa composition. Une fois les échantillons borurés sont préparés, nous allons les analyser pour l'évaluation de la qualité et l'épaisseur de la couche de borures formée. Des techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie optique ont été utilisées pour caractériser la couche de borures et évaluer ses propriétés.

3.2 Matériau étudié

Les traitements ont été effectués sur un acier rapide (acier Z80). Ces échantillons en acier sont des cylindres de 10 mm de diamètre et 10 mm d'hauteur. Sa densité moyenne a été calculée et vaut 9.71 g/cm^3 . La proportion des éléments présents dans ce matériau a été mesurée par spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie, et exprimée en taux massique, les résultats sont illustrés dans le tableau 3.1. L'échantillon métallique est désigné par son nom commun X80 WCrV 18-04-01.

Tableau 3.1 : composition chimique de l'acier Z80 (WCrV 18-04-01).

Fe	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	V	W	Co
Balance	0.81	0.17	0.23	0.019	0.018	0.08	4.25	0.09	1.08	17.60	0.05
%											

3.3 Procédé expérimental de la boruration

Plusieurs méthodes de boruration ont été développées, nous serons en mesure de réaliser efficacement la boruration en sélectionnant la technologie de la poudre de bore appropriée et en déterminant sa composition exacte. Pour cela, nous examinerons différentes options disponibles concernant la poudre du bore, en prenant en compte certaines critères tels

que la pureté, la granulométrie et la disponibilité sur le marché. Nous évaluerons également les avantages et les inconvénients de chaque technologie afin de choisir celle qui convient le mieux à notre objectif de boruration. Cela nous permettra d'obtenir des échantillons traités avec une couche de borures de qualité, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'amélioration des propriétés des matériaux métalliques. La méthode implique d'emballer les pièces qui ont été recuites, propres et lisses dans un creuset en acier inoxydable contenant un mélange de poudres, de sorte que les surfaces à borurer soient recouvertes de plusieurs couches épaisses [28, 89 - 92].

Après avoir sélectionné la technologie de la poudre de bore, nous déterminerons sa composition précise en effectuant des analyses chimiques et spectroscopiques. Ces analyses nous permettront de connaître la teneur en bore ainsi que la présence éventuelle d'impuretés dans la poudre.

Dans notre expérimentation de boruration par le procédé des poudres sur l'acier Z80, nous avons choisi d'utiliser une composition de poudre spécifique. Cette composition comprenait des carbures de bore en tant que source de Bore (5%), du tétrafluoroborate de sodium (NaBF_4) en tant qu'activateur (5%) et du carbure de silicium en tant que diluant (90%). Les pourcentages des différents éléments dans la composition de la poudre sont similaires à ceux de l'EKABOR. Le choix de cette composition de poudres présente plusieurs avantages technologiques importants, qui sont :

- Les carbures de bore utilisés comme source de bore dans la poudre de boruration sont connus pour leur réactivité élevée avec les matériaux de base. Cela permet une formation rapide et complète de la couche de borure sur la surface de l'acier Z80, assurant ainsi une protection efficace contre l'usure et la corrosion.
- Le tétrafluoroborate de sodium (NaBF_4) agit comme activateur dans la composition de la poudre. Il favorise la réaction entre les carbures de bore et l'acier Z80, améliorant ainsi l'efficacité du processus de boruration. Cela permet d'obtenir une couche de borures de qualité.
- Les carbures de silicium utilisés comme diluant dans la poudre de boruration permettent de contrôler la concentration de bore dans la composition. Cela permet d'ajuster précisément les caractéristiques de la couche de borures, telles que l'épaisseur et la dureté en fonction des exigences spécifiques de l'application.
- La composition de la poudre sélectionnée, similaire à celle de l'EKABOR, est spécifiquement conçue pour être compatible avec l'acier Z80. Cela garantit une bonne

adhérence entre la couche de borures et le matériau de base, ainsi qu'une résistance accrue à l'usure et à la corrosion.

- En utilisant une composition de poudres avec des pourcentages similaires à ceux de l'EKABOR, il est possible de reproduire les performances et les résultats attendus. Cela permet d'obtenir un contrôle précis du processus de boruration et d'assurer une qualité constante des revêtements de borures.

En conclusion, le choix de la composition de poudres comprenant des carbures de bore comme source de bore, du tétrafluoroborate de sodium comme activateur et des carbures de silicium comme diluant offre des avantages technologiques tels qu'une réactivité élevée, une activation efficace, une dilution contrôlée, une compatibilité avec l'acier Z80 et un contrôle précis du processus. Ces avantages contribuent à la formation d'une couche de borures de haute qualité sur l'acier Z80, offrant une protection efficace contre l'usure et la corrosion.

Afin de réaliser cette boruration en poudre, les échantillons sont préparés comme suit :

- Préparation des échantillons métalliques sur lesquels nous souhaitons réaliser la boruration. Il est important de s'assurer que les échantillons sont lisses, propres et exempts de contaminants en les nettoyant soigneusement.
- Application de la poudre de bore : Nous appliquerons la poudre de bore sur la surface des échantillons de manière uniforme (5% de B_4C , 5% de $NaBF_4$ et 90% de SiC).
- Traitement thermique : Après l'application de la poudre de bore, nous soumettrons les échantillons à un traitement thermique approprié (température de 950 °C, temps de traitement est de 1h, 2h et 8h).
- Refroidissement et finition : Une fois le traitement thermique est achevé, le matériau est refroidi et la couche de borures formée est inspectée. Des opérations de finition peuvent être effectuées pour éliminer les excès de poudres de bore ou pour obtenir une surface lisse et uniforme.

Une fois les échantillons sont traités, nous analyserons la couche de borures formée en utilisant des techniques telles que la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la microscopie optique et les tests de corrosion. Ces analyses nous permettront d'évaluer la qualité de la boruration et de vérifier si les propriétés souhaitées ont été obtenues.

3.4 Techniques expérimentales

Les couches de borures formées sur nos échantillons sont caractérisées à l'aide de technique d'analyse appropriées, telles que la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des rayons X (DRX). Ces techniques d'évaluation fournissent des informations précieuses sur la structure, l'épaisseur et la performance de la boruration. Elles aident à évaluer l'efficacité de la boruration et à optimiser les paramètres du processus pour obtenir les résultats souhaités.

3.4.1 Analyse par Microscopie Optique

La microscopie optique est une technique couramment utilisée pour caractériser la boruration. Elle permet d'observer la surface borurée à l'aide d'un microscope équipé d'un système d'éclairage et de lentilles optiques. L'utilisation de la microscopie optique peut fournir des informations sur la morphologie, la structure et l'homogénéité de la couche de borure formée. Elle permet également de visualiser les défauts tels que les fissures, les pores ou les décollements éventuels.

Dans un premier temps, les échantillons soumis à la boruration sont examinés par microscopie optique, d'un modèle TESCAN. La préparation des échantillons pour une observation en microscopie optique nécessite quelques étapes de préparations :

- Les échantillons obtenus sont d'abord découpés en deux demi-disques de façon à pouvoir observer le profil de coupe de la couche et pour faciliter leur manipulation, ces demi-disques sont enrobés.
- Les échantillons sont ensuite polis afin d'obtenir une surface plane et lisse, en utilisant des papiers abrasifs de différentes granulométries croissantes. Cela a été suivi par un polissage final avec une pâte à polir diamantée.
- Les échantillons sont ensuite nettoyés pour éliminer toute contamination ou impureté pouvant fausser les observations.

Les figures 3.1, 3.2 et 3.3 montrent les observations au MO de 1h, 2h et 8h de boruration, respectivement.



Figure 3.1 : Micrographie optique de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 1h.



Figure 3.2 : Micrographie optique de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 2h.



Figure 3.3 : Micrographie optique de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 8h.

Nous observons que la surface de la couche de borures obtenue présente une morphologie plane. Cela est attribuable à la présence d'un grand nombre d'éléments d'addition dans notre acier, ce qui ralentit la cinétique de diffusion du bore dans la matrice métallique donnant cette planéité. Nous pouvons observer aussi la présence d'une bicouche, ce qui justifie le modèle cinétique choisi pour notre étude.

Cependant, il convient de noter que la microscopie optique a une limite de résolution inférieure à celle des techniques de microscopie électronique. Donc des analyses plus approfondies nous permettront de déterminer la composition ainsi que l'épaisseur de cette couche borurée.

3.4.2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un dispositif important dans notre étude. Il nous donne des images détaillées de la surface des échantillons et offre une résolution plus élevée que la microscopie optique [93]. Dans notre étude, nous avons fait appel à un microscope électronique à balayage du modèle MEB TESCAN.

Il est important de souligner que les observations au MEB ont été effectués sur des échantillons préparés de la même manière que dans la microscopie optique. La microscopie électronique à balayage permet une observation plus claire de la couche de borures à la surface de notre échantillon, confirmant la planéité de la morphologie de cette dernière avec quelques dents isolées dans la structure. La présence de ces dents est dû à l'existence de voies de diffusion activées dans le réseau cristallin du Fe_2B [94].

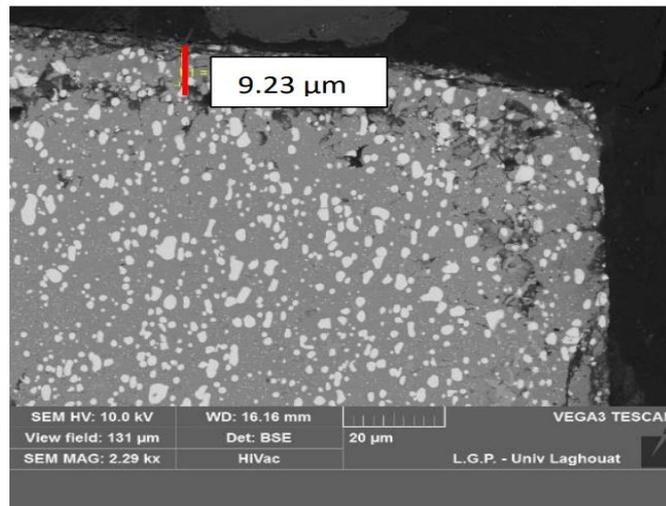


Figure 3.4 : Micrographie MEB de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 1h.

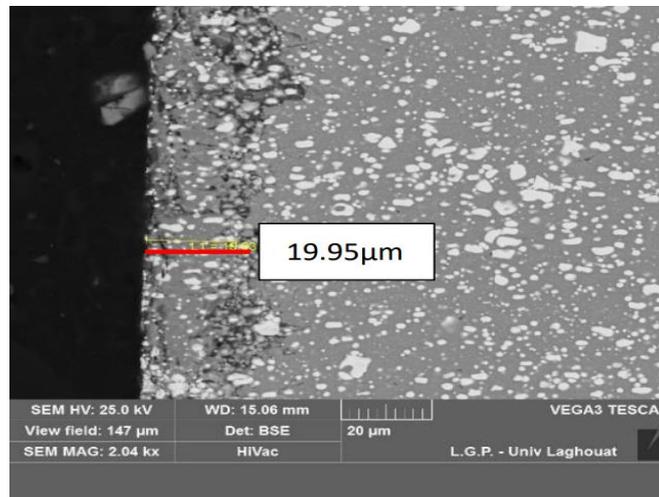


Figure 3.5 : Micrographie MEB de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 2h.

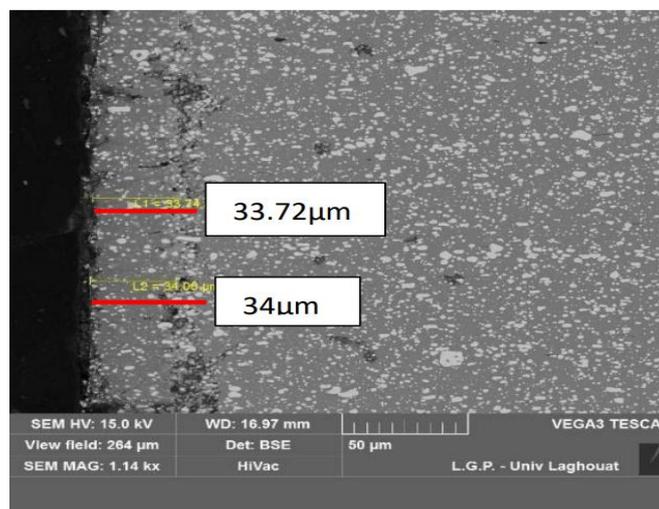


Figure 3.6 : Micrographie MEB de la section droite de la couche borurée de l'acier Z80 traité à 950 °C pendant 8h.

Les observations microscopiques effectuées sur l'acier boruré Z80 après 1h, 2h et 8h du traitement sont présentées dans les figures 3.4, 3.5 et 3.6, respectivement. Comme c'est montré sur ces figures et par la MO (figures 3.1, 3.2 et 3.3), la couche de borure formée à la surface des échantillons présente une morphologie plane, et elle est constituée principalement d'une seule couche. L'épaisseur de la couche des borures est d'environ $9.23 \pm 0.69 \mu\text{m}$ après 1h de traitement, $19.95 \pm 1,10 \mu\text{m}$ après 2h de traitement et $33,72 \pm 1,78 \mu\text{m}$ après 8h de traitement. La présence de morphologie plane dans ce cas peut être justifiée par la présence d'un grand nombre d'éléments d'addition dans notre acier (acier fortement allié), ce qui a pour effet de ralentir la cinétique de diffusion du Bore dans la matrice métallique.

3.4.3 Analyse par Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une technique puissante utilisée dans de nombreux domaines de la science des matériaux, tels que la détermination de structures cristallines, l'analyse de phases, l'étude de défauts cristallins, la caractérisation des matériaux amorphes, etc. Elle fournit des informations précieuses sur la structure et les propriétés des matériaux cristallins. Ce phénomène se produit lorsque des rayons X interagissent avec un matériau cristallin, ce qui entraîne la formation de motifs de diffraction caractéristiques.

Dans notre étude, afin d'analyser les phases présentes dans les couches résultantes de la boruration, nous avons utilisé la technique de Diffraction des Rayons X. Le principe de fonctionnement du dispositif repose sur un tube à vide contenant une cathode et une anticathode en cuivre, qui est utilisée dans cette étude. L'excitation de la cathode par un courant électrique entraîne l'émission d'électrons qui heurtent l'anticathode. En retour, l'anticathode émet des rayons X, ce qui entraîne son échauffement nécessitant alors un circuit de refroidissement.

En utilisant un récepteur monté sur un goniomètre, nous effectuons des mesures des angles de diffraction spécifiques et distinctes pour chaque phase, ainsi que les intensités de la diffraction correspondantes. Ces données sont ensuite représentées sous forme de graphes appelés diffractogrammes.

Pour déterminer les phases spécifiques présentes dans notre matériau, nous comparons les diffractogrammes obtenus avec les bases de données déjà existantes. Commencant par analyser l'acier Z80 avant puis après boruration, afin d'évaluer les modifications structurales subies par le matériau pendant le traitement thermo-chimique.

a) Résultats de la DRX avant boruration

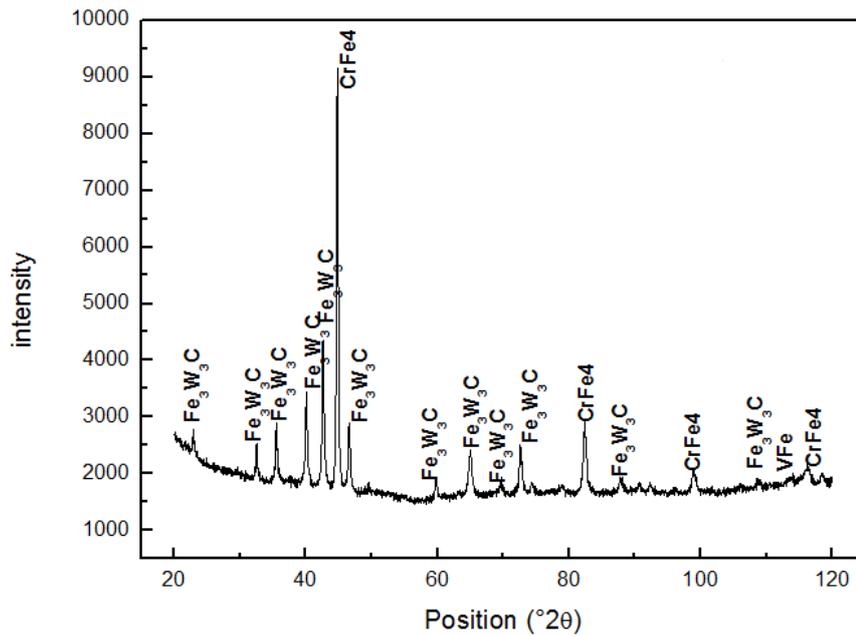


Figure 3.7 : Diffractogramme obtenu à la surface de l’acier avant traitement de boruration.

La figure 3.7 illustre le diffractogramme de notre acier avant qu’il soit traité. Nous pouvons observer la présence de trois composés, à savoir le CrFe₄, le Fe₃W₃C et VFe. Cette observation est cohérente étant donné la concentration élevée de ces trois éléments dans l’acier (se référer au tableau 3.1). Généralement, ces composés sont connus par leur dureté, ce qui confère à l’acier rapide.

b) Résultats de la DRX après boruration

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) représenté dans la figure 3.12 illustre les résultats obtenus après le processus de boruration sur nos échantillons. La figure présentée illustre trois diffractogrammes correspondants à chaque période de boruration.

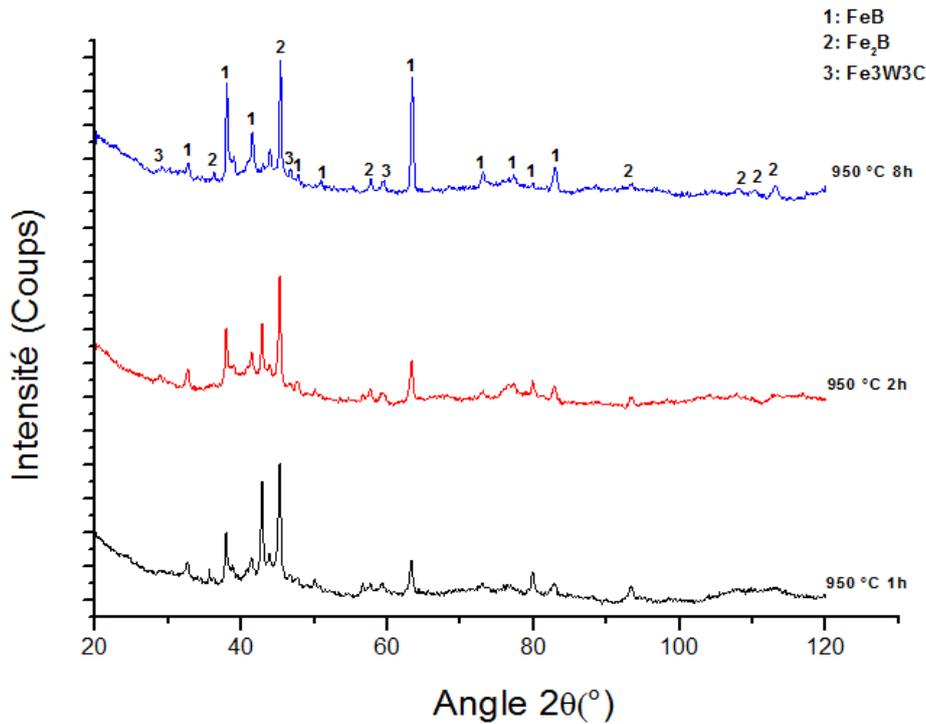


Figure 3.8 : Diffractogrammes obtenus à la surface des aciers borurés pendant différentes périodes (1h, 2h et 8h).

La diffraction des rayons X effectuée sur la surface des aciers Z80 après le processus de boruration (figure 3.8) a révélé la présence des phases FeB et Fe₂B, en plus des phases déjà présentes dans l'acier avant le traitement. La détection des pics correspondant aux phases FeB et Fe₂B est d'une importance significative pour notre étude.

Ces observations nous permettent d'établir un modèle mathématique avec une monocouche comprenant les deux phases identifiées. La présence du FeB peut être attribuée à la présence de précipités dans notre acier avant traitement. Ces précipités ont tendance à ralentir la cinétique de diffusion de Bore, ce qui explique ce résultat. En comparant nos résultats avec ceux de la littérature pour le même acier [95], nous pouvons conclure que l'augmentation de la quantité d'activateur (qui est deux fois plus élevée que dans notre étude) entraîne une cinétique de diffusion plus élevée, conduisant à la formation d'une monocouche ne contenant que la phase Fe₂B.

Une observation importante du nombre accru de pics correspondant à la présence de la phase Fe₂B est remarquée pour des durées de traitement plus longues. Selon notre analyse, une période de traitement prolongée permet au bore de se diffuser, favorisant ainsi la formation du Fe₂B.

3.5 Conclusion.

Ce chapitre a englobé l'aspect expérimental de la boruration de l'acier Z80 pendant différentes périodes (1h, 2h et 8h). Nous avons décrit en détail le processus de boruration, ainsi que la caractérisation par la microscopie optique, la diffraction des rayons X (DRX) en analysant les diffractogrammes avant et après traitement, et par le microscope électronique à balayage.

Les données de la diffraction des rayons X nous ont permis de formuler des hypothèses sur les composés présents dans l'acier, et de déterminer la composition de la couche de borure. De plus, grâce à la microscopie électronique à balayage, nous avons pu mesurer l'épaisseur des couches de borure.

CHAPITRE 4

Etude électrochimique

CHAPITRE 4 : ETUDE ELECTROCHIMIQUE.

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, notre étude vise à examiner les propriétés de la résistance à la corrosion de l'acier Z80 non boruré et boruré. Les échantillons sont soumis à des périodes variables d'exposition à un milieu salin et un milieu acide pour évaluer la résistance à la corrosion des couches de borure en utilisant des courbes de polarisation à circuit ouvert (PCO) et des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Les solutions acides et basiques peuvent avoir des effets différents sur le processus de corrosion des matériaux. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité inhibitrice du traitement de boruration pour la protection contre la corrosion de l'acier Z80 dans des milieux corrosifs.

Il est important de noter que les tests de corrosion doivent être réalisés conformément aux normes et aux procédures spécifiques applicables. Ces tests permettent de comprendre comment les aciers borurés se comportent dans des environnements acide et basique et qui aident à développer des stratégies de protection contre la corrosion.

4.2 Etudes électrochimiques (Tests de corrosion)

L'influence de l'incorporation d'atomes de bore sur le comportement à la corrosion de l'acier boruré a été étudiée en effectuant des tests électrochimiques dans une solution NaCl à 3,5% et une solution HCl 1M. Dans ce cas, aucune charge mécanique externe n'a été exercée.

En surveillant la variation du potentiel en circuit ouvert, nous pouvons enregistrer et comprendre les changements qui se produisent à l'interface entre le matériau et le milieu environnant. Pour cela, il est essentiel de connaître le potentiel libre de l'acier dans l'électrolyte. Pour réaliser cela, les échantillons à étudier sont immergés dans des solutions de HCl 1M et de NaCl 3.5% à une température ambiante, sans l'application d'un potentiel extérieur.

En utilisant un dispositif de mesure en mode potentiodynamique, nous pouvons mesurer le courant suite à un balayage en potentiel autour du potentiel d'équilibre thermodynamique. Les potentiels sont balayés à une vitesse de 0,5 mV/s. En traçant les valeurs du potentiel de l'électrode de travail en fonction de la densité de courant qui la traverse, nous obtenons une courbe de polarisation potentiostatique. Ces courbes fournissent des informations sur les processus électrochimiques impliquées et permettent la détermination des courants de corrosion, notamment si en utilisant les droites de Tafel.

Le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de polarisation linéaire comprend :

- Cellule en verre cylindrique à trois électrodes (voir la figure 4.1(a)) ;
- Six cellules pour les essais de vieillissements (figure 4.1 (b)) ;
- Une électrode de référence (ECS) ;
- Une contre électrode en platine.

Les données d'impédance utilisées dans cette étude ont été obtenus à l'aide d'un équipement d'impédance-mètrie de marque Voltlab PGZ 402 (Voir figure 4.2). L'acquisition et le traitement des résultats sont réalisés à l'aide des logiciels Voltmaster et ECLab.

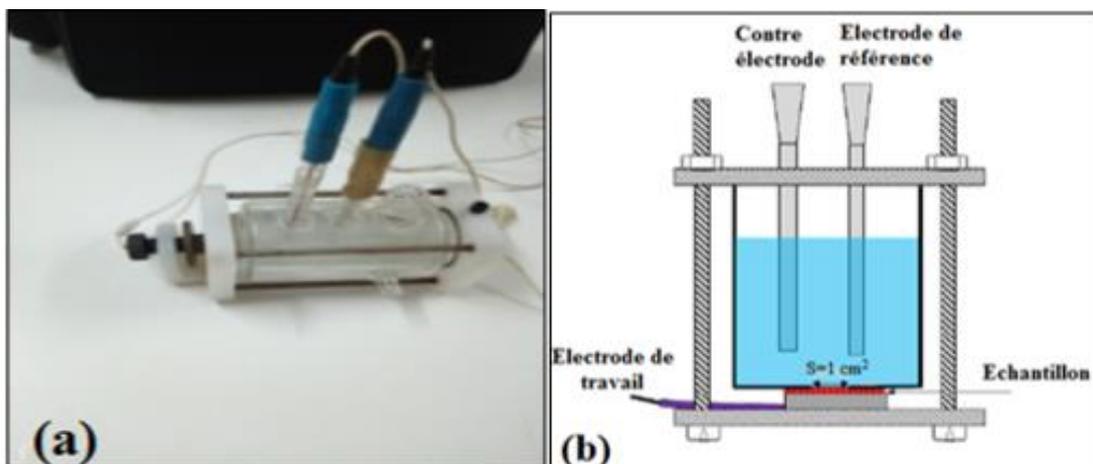


Figure 4.1 : Cellule en verre cylindrique à trois électrodes.



Figure 4.2 : Spectromètre d'impédance électrochimique VoltaLab. PG.Z 402.

4.2.1 Corrosion dans une solution saline NaCl 3.5%

L'effet de la boruration de l'acier Z80 sur son comportement en termes de corrosion a été évalué en faisant des tests électrochimiques dans une solution saline de NaCl à 3,5% sans l'application d'une charge mécanique dans ce contexte.

La figure 4.3 présente l'évolution du potentiel de corrosion des aciers non borurés et borurés par rapport à une électrode de référence (ECS) en fonction du temps d'immersion. La figure 4.3 met en évidence que le potentiel de l'acier non boruré se stabilise dès le début à une valeur de ~ -570 mV vs. ECS. Nous remarquons la même chose pour l'acier boruré pendant 2h, il se stabilise à ~ -560 mV vs. ECS. Alors que pour les aciers borurés pendant 1h et 8h, nous remarquons des fluctuations correspondant à un processus de dissolution-passivation.

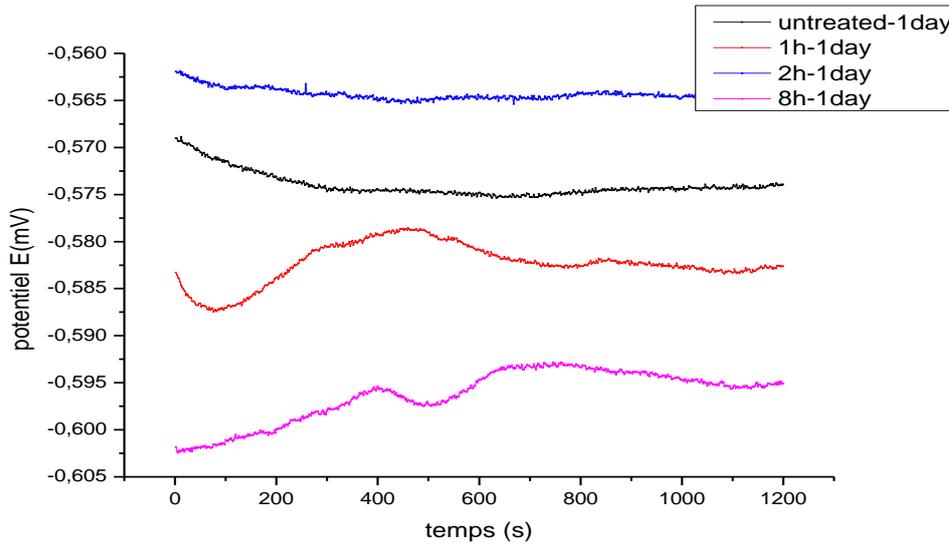


Figure 4.3 : Evolution du potentiel à circuit ouvert, EOCCP en fonction du temps d’immersion dans une solution NaCl 3,5% de l’acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.

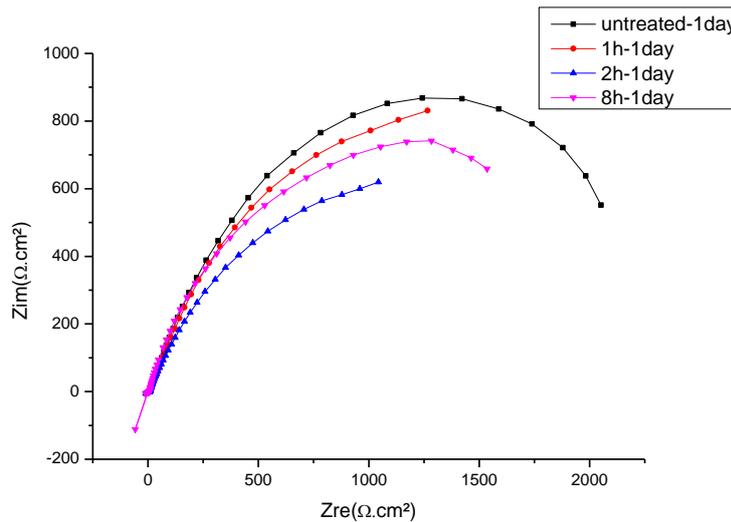


Figure 4.4 : Evolution de la spectroscopie d’impédance électrochimique (Nyquist format) de l’acier Z80 en fonction du temps d’immersion dans une solution NaCl 3,5% de l’acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.

Les tracés de Nyquist obtenus pour l’acier Z80 boruré et non boruré sont représentés dans la figure 4.4, et ses résultats numériques sont résumés dans le tableau 4.1. La figure 4.5 représente l’évolution de la résistance de polarisation linéaire (LPR). La résistance à la corrosion de l’acier Z80 a atteint une valeur maximale de 2590 Ω. cm² pour l’échantillon boruré pendant 8h d’après les tests de la résistance de polarisation linéaire (Figure 4.5). Selon la spectroscopie d’impédance électrochimique la valeur maximale est de 2580 Ω. cm² pour un

traitement qui a duré 8h, ce qui confirme les tests de la résistance de polarisation linéaire.

Tableau 4.1 : résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans une solution de NaCl 3.5%.

Non-borided steel		$R_e [\Omega.cm^2]$	$R_{cts} [\Omega.cm^2]$	$CPE_{dl} [\mu F/cm^2]$	N_{cts}
Z80 WCrV18-04-01		6.707	1220	121.4	0.7873

Borided steel		$R_e [\Omega.cm^2]$	$R_{pore} [\Omega.cm^2]$	$CPE_p [\mu F/cm^2]$	N_{pore}	$R_c [\Omega.cm^2]$	$CPE_c [\mu F/cm^2]$	N_c
Z80	WCrV18-04-01							
	1h	5.92	1580	365	0.6465	9.776	567	0.7542
	2h	5.44	1520	681	0.5251	40.7488	385.4	0.7875
	8h	1.422	2580	445.2	0.7317	329.1	587	0.6023

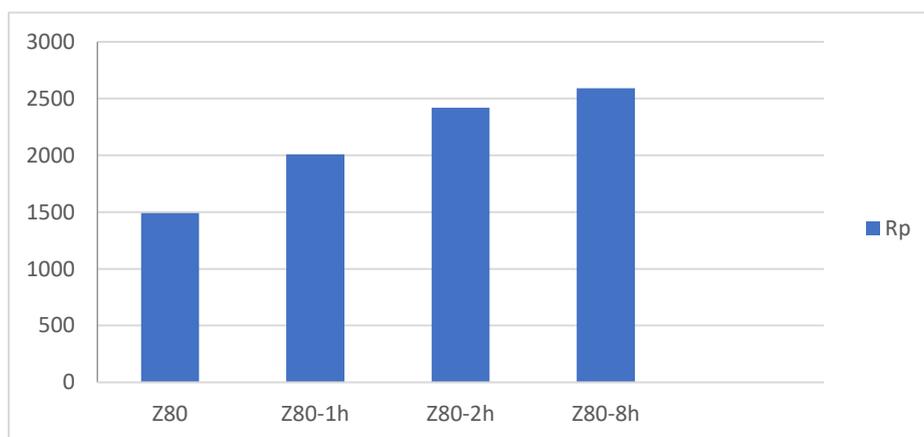


Figure 4.5 : Evolution de la résistance de polarisation (R_p) de l'acier Z80 immergé dans une solution de NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.

La figure 4.6 montre l'évolution du potentiel de corrosion (en fonction d'une électrode de référence, ECS) des aciers non borurés et borurés à différentes périodes de traitement par boruration, après 2 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5%. La figure 4.6 montre que le potentiel de l'acier non boruré diminue de ~ -568 mV vs. ECS à ~ -578 mV vs. ECS pour se stabiliser à cette valeur et de même pour l'acier boruré pendant 1h, il diminue de ~ -566 mV vs. ECS à ~ -570 mV vs. ECS et se stabilise. Alors que pour les aciers borurés pendant 2h et 8h, nous remarquons qu'à partir de ~ 280 s le potentiel commence à se stabiliser à ~ -579 mV vs. ECS.

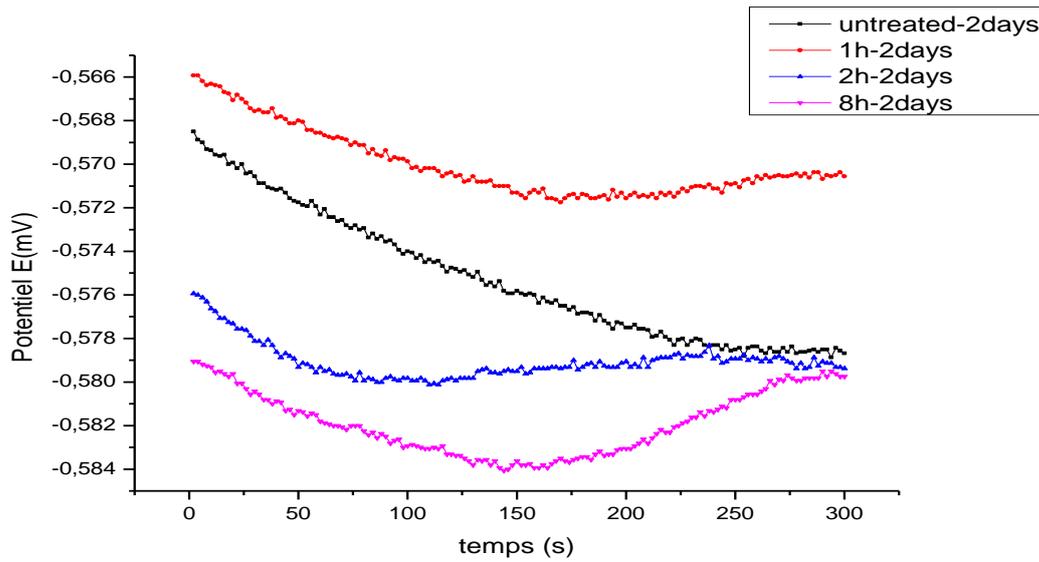


Figure 4.6 : Evolution du potentiel à circuit ouvert, EOCCP de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 2 jours d'immersion dans NaCl.

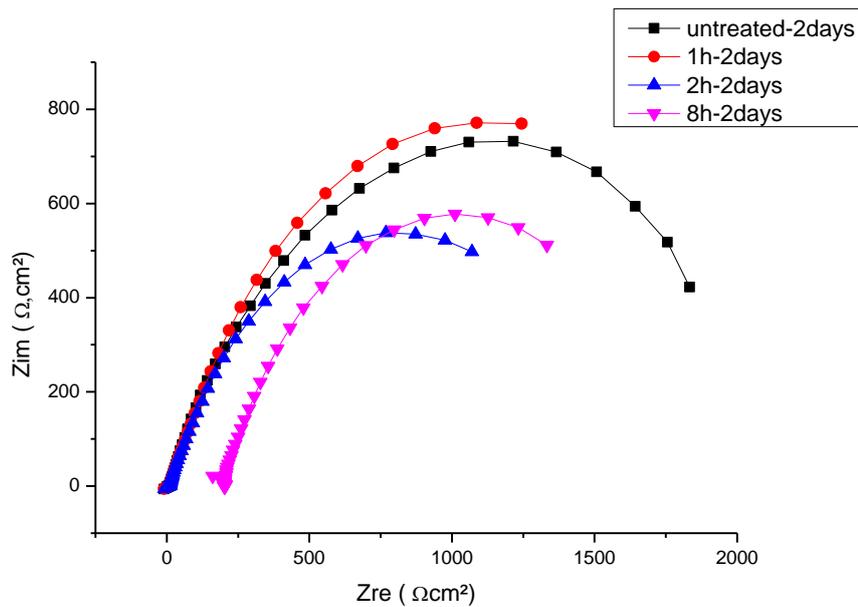


Figure 4.7 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 2 jours d'immersion dans NaCl.

Les courbes de Nyquist obtenus pour l'acier Z80 traité et non traité, restés dans la solution de NaCl pendant 2 jours, sont représentées dans la figure 4.7 et ses les résultats numériques sont regroupés dans le tableau 4.2. La figure 4.8 représente l'évolution de

la résistance de polarisation linéaire (LPR). La résistance à la corrosion de l'acier Z80 a atteint une valeur maximale de 1370 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour un acier sans traitement d'après les tests de la résistance de polarisation linéaire et selon la spectroscopie d'impédance électrochimique la valeur maximale est de 1310 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui confirme les tests de la résistance de polarisation linéaire.

Donc, nous concluons que l'acier sans traitement a une meilleure résistance contre la corrosion. La faible résistance contre la corrosion des aciers borurés est dû à la dégradation de la couche superficielle (FeB /Fe₂B) ce qui laisse une surface rugueuse qui provoque la corrosion.

Tableau 4.2 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) après 2 jours d'immersion des échantillons dans la solution de NaCl.

Non-borided steel		$R_e [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$R_{cts} [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$CPE_{dl} [\mu F / \text{cm}^2]$	N_{cts}
Z80 WCrV18-04-01		5.78	1310	26950	0.8163

Borided steel		$R_e [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$R_{pore} [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$CPE_p [\mu F / \text{cm}^2]$	N_{pore}	$R_c [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$CPE_c [\mu F / \text{cm}^2]$	N_c
Z80 WCrV18-04-01								
	1h	6.63	1150	232	0.9389	443.9	873.4	0.7427
	2h	6.30	1030	30.65	1	10.59	385.4	0.6914
	8h	126.08	1100	902.2	0.7504	12.09	0.5086	0.7115

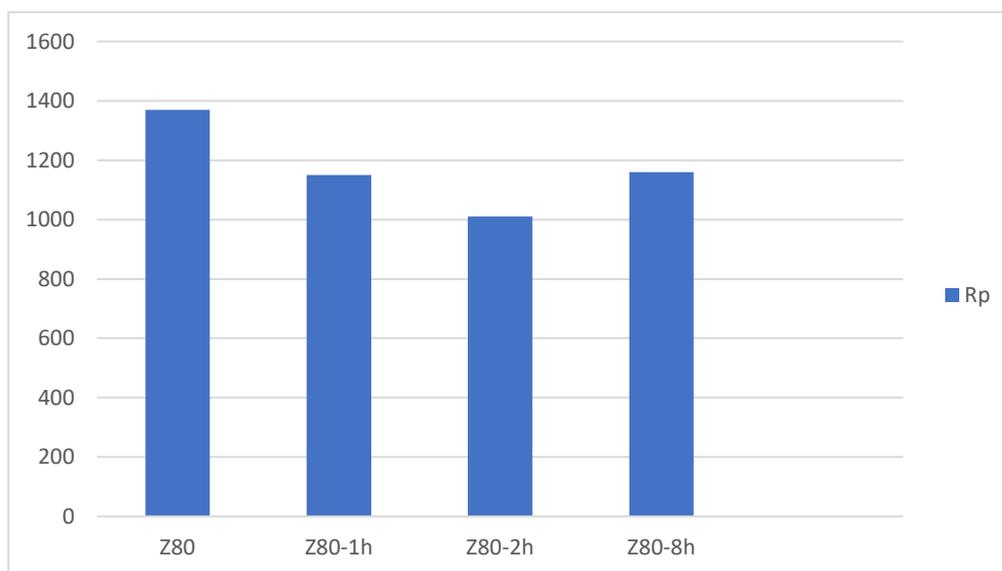


Figure 4.8 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution de NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 2 jours d'immersion dans NaCl.

La figure 4.9 montre l'évolution du potentiel de corrosion (par rapport à une électrode de référence, ECS) des aciers non traités et traités en fonction du temps d'immersion après 7 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5%. La figure 4.9 a montré que le potentiel de

l'acier non boruré diminue de ~ -560 mV vs. ECS à ~ -572 mV vs. ECS. Alors que le potentiel de l'acier boruré pendant 1h est stable à la valeur de ~ -570 mV vs. ECS. Pour les aciers borurés pendant 2h et 8h, nous remarquons une convergence vers la valeur de ~ -580 mV vs. ECS pour se stabiliser à partir de ~ 250 s.

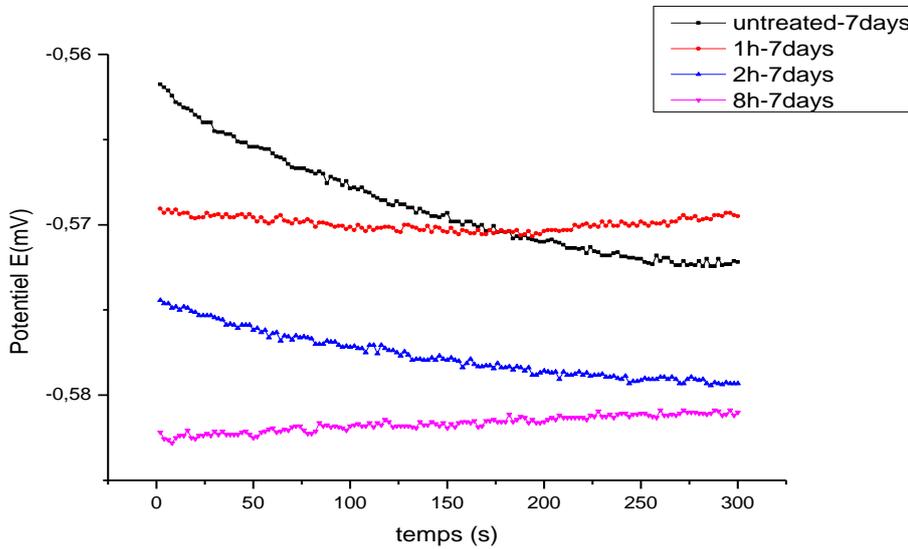


Figure 4.9 : Evolution du potentiel à circuit ouvert, EOCV de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 j.

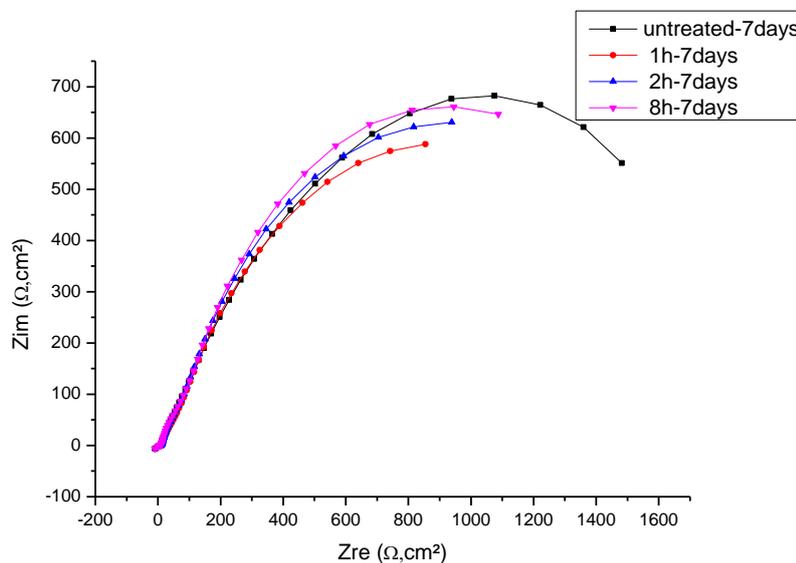


Figure 4.10 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans NaCl.

Les tracés de Nyquist obtenus pour l'acier Z80 boruré et non boruré sont représentés sur la figure 4.10, et ses résultats numériques sont résumés dans le tableau 4.3. La figure 4.11 représente l'évolution de la résistance de polarisation linéaire. La résistance à la corrosion de l'acier Z80 a atteint une valeur maximale de 1240 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'acier sans traitement d'après les tests de la résistance de polarisation linéaire. Selon la spectroscopie d'impédance électrochimique la valeur maximale est de 1200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ aussi pour l'acier sans traitement, ce qui confirme les tests de la résistance de polarisation linéaire.

Tableau 4.3 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) après 7 jours d'immersion des échantillons dans la solution de NaCl.

Non-borided steel		$R_e [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$R_{cts} [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$CPE_{dl} [\mu F / \text{cm}^2]$	N_{cts}		
Z80 WCrV18-04-01		7.22	1200	386.3	0.7282		
Borided steel Z80 WCrV18-04-01-	R_e	R_p	CPE_{pore}	N_{pore}	R_c	CPE_c	N_c
	$[\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$[\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$[\mu F / \text{cm}^2]$		$[\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$[\mu F / \text{cm}^2]$	
1h	7.4624	1010	653.5	0.8358	138.56	963.7	0.7085
2h	6.83	1010	587.5	0.8684	176.32	909.6	0.7331
8h	10.848	998	937.6	0.8255	108.73	0.4349	0.9074

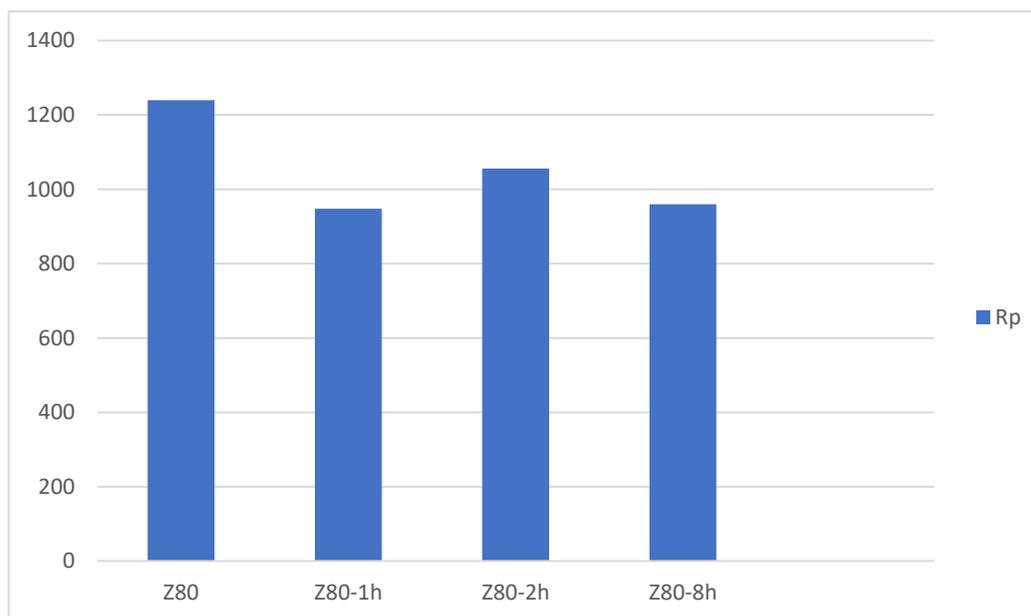


Figure 4.11 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution de NaCl 3,5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans NaCl.

D'après la figure 4.7, nous observons que le potentiel de l'acier Z80 à une proportion inverse avec le temps de traitement de boruration, c'est-à-dire, l'acier devient moins noble réduisant ainsi sa résistance à la corrosion (figure 4.12). Cette tendance peut être attribuée à la

présence élevée de porosité et aux microfissures formées dans les couches FeB-Fe₂B ainsi que l'aspect rugueux à l'interphase FeB-Fe₂B et le métal de base [96].

Il est important de souligner que les ions Cl⁻ agressifs peuvent pénétrer dans les fissures des couches de borures et atteindre le métal de base, ce qui entraîne une détérioration du revêtement, une corrosion par dissolution de l'acier de base et une formation d'ions ferreux [96]. La réaction des ions OH⁻ produits par la réduction de la rouille à la surface du revêtement est également significative [97], selon le processus électrochimique suivant :



La figure 4.9 montre les circuits électriques équivalents pour l'ajustement numérique des données d'impédance, (a) acier Z80 non-borure, (b) acier Z80 boruré.

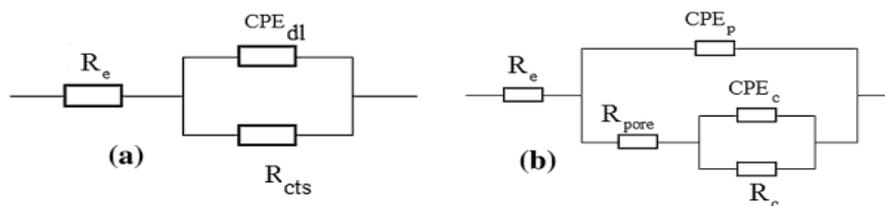


Fig 4.12 : Circuits électriques équivalents utilisés : (a) Z80 non-boruré et (b) Z80 bruré.

R_e [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] : résistance électrolytique ;

R_{cts} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] : résistance du transfert de charge électronique du substrat ;

R_{pore} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] : résistance du pore ;

R_c [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] : résistance de la couche borurée ;

CPE_p [$\mu\text{F} / \text{cm}^{-2}$] : capacité poreuse ;

CPE_{dl} [$\mu\text{F} / \text{cm}^{-2}$] : double couche électrochimique du substrat ;

CPE_c [$\mu\text{F} / \text{cm}^2$] : capacité de la couche de borure.

4.2.2 Corrosion dans une solution acide HCl 1M

L'évaluation de la corrosion électrochimique de l'acier Z80 boruré et non boruré immergés dans une solution HCl 1 M a été divisée en deux procédures : d'une part, l'étude du comportement du potentiel de circuit ouvert (EOCP) en fonction du temps, et d'autre part, la réalisation de la technique EIS en utilisant un poste de travail électrochimique de marque « Volta-lab.PGZ 402 ».

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante à un potentiel de circuit ouvert (EOCP) dans une cellule classique à trois électrodes avec une tige cylindrique en platine comme contre-électrode et une mini-électrode Ag/AgCl comme électrode de

référence. L'électrode de travail (l'éprouvette) a été placée horizontalement au fond de la cellule et fixée à un cylindre en acrylique, laissant une surface exposée de 1 cm². Avant les tests électrochimiques, les échantillons ont été immergés dans une solution d'électrolyte pendant environ 30 minutes pour stabiliser le potentiel de circuit ouvert (EOCP) à température ambiante.

Les mesures EIS ont été enregistrées sur 7 jours d'exposition à la solution acide, dans laquelle un signal d'entrée sinusoïdal $E_0 \sin(xt)$ a été appliqué au système d'électrodes à une fréquence de x . La gamme de fréquences a été établie de 1 MHz à 10 mHz au moyen d'une perturbation de potentiel alternatif sinusoïdale avec une amplitude de 10 mV. Les paramètres électrochimiques ont été estimés en ajustant une CPE appropriée aux données expérimentales.

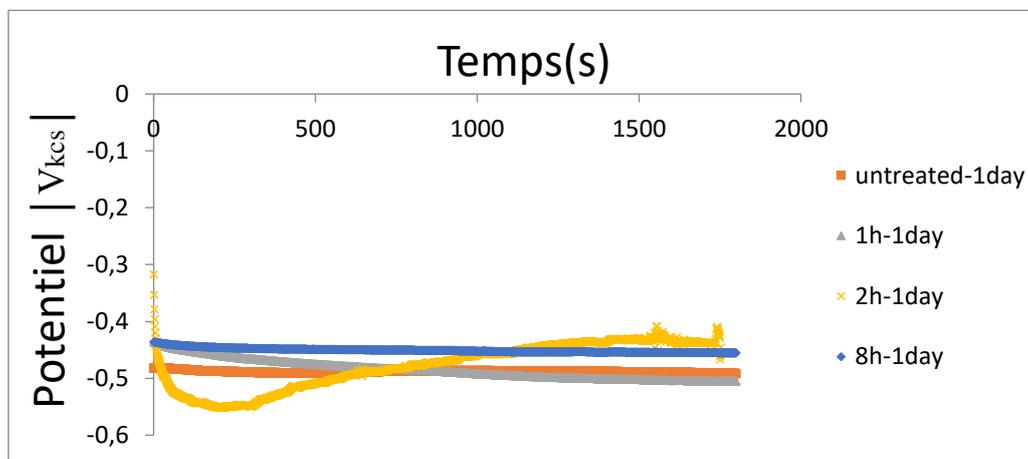


Figure 4.13 : Evolution du potentiel à circuit ouvert, EOCP de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.

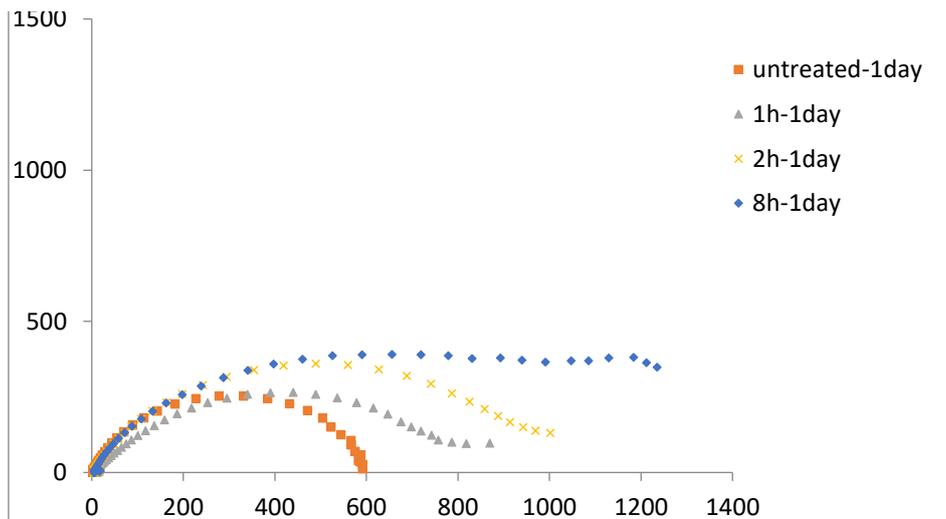


Figure 4.14 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.

Les courbes de Nyquist obtenues pour l'acier Z80 boruré et non boruré sont représentées dans la figure 4.14, et ses résultats numériques sont résumés dans le tableau 4.4. La figure 4.15 représente l'évolution de la résistance de polarisation linéaire. La résistance à la corrosion de l'acier Z80 a atteint une valeur maximale de 1083 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour la boruration qui a durée 8h de traitement d'après les tests de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Tableau 4.4 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans la solution de HCl 1M.

	$R_s[\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$R_{dl}[\Omega \cdot \text{cm}^2]$	$Q_{dl}10^{-3} [\text{F} \cdot \text{cm}^2]$	N
Z80	9,1565	594.94	0.0005	0.89281
Z80-1h	8.1834	790.97	0.00050472	0.74023
Z80-2h	5.6705	930.85	0.0005	0.84092
Z80-8h	5.3358	1083	0.00030028	0.79513

$R_s[\Omega \cdot \text{cm}^2]$: Résistance de la solution acide ;

$R_{dl}[\Omega \cdot \text{cm}^2]$: Résistance de transfert de charge ;

$Q_{dl}10^{-3} [\text{F} \cdot \text{cm}^2]$: Elément à phase constante de la double couche/ Elément ;

n : le coefficient de la dispersion de fréquences (Il représente une mesure des inhomogénéités de surface).

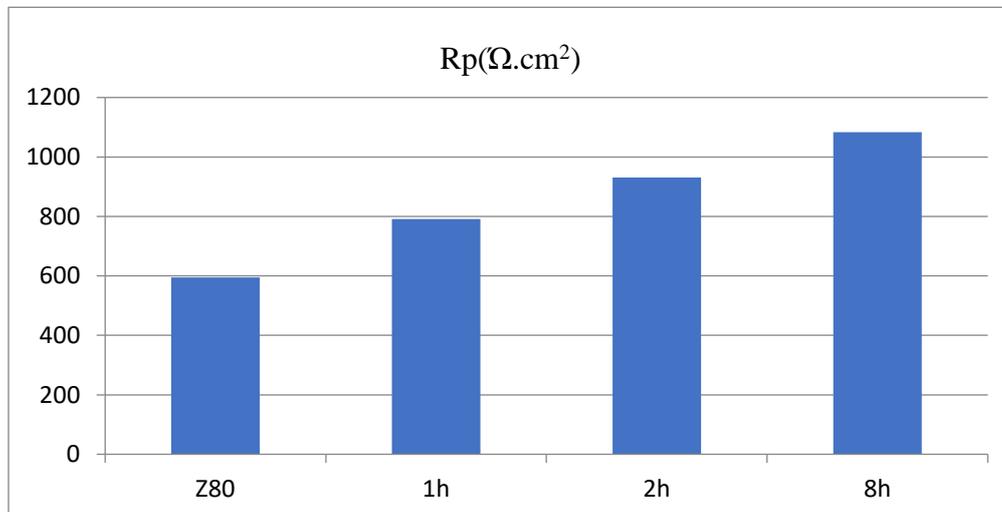


Figure 4.15 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.

L'augmentation des valeurs de la résistance de corrosion concernant l'acier Z80 boruré démontre que la couche de borures formée à sa surface le protège contre la corrosion. En analysant les résultats obtenus, nous constatons que la pièce d'acier, borurée pendant 8h à une température de 950 °C, soumise à une immersion dans une solution d'acide

chlorhydrique, présente la vitesse de corrosion la plus basse par comparaison aux autres échantillons.

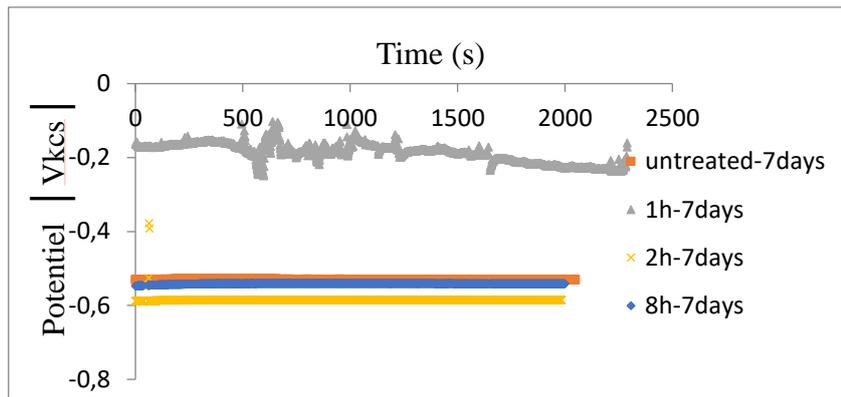


Figure 4.16 : Evolution du potentiel à circuit ouvert, EOCV de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans HCl.

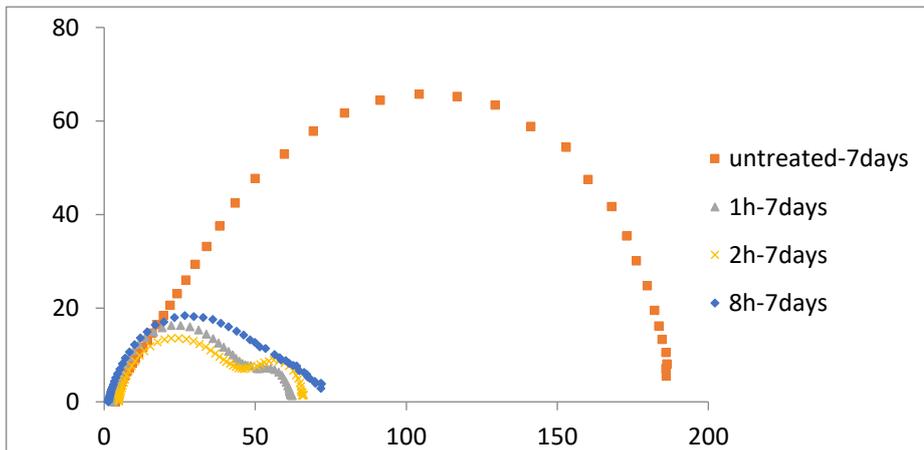


Figure 4.17 : Evolution de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Nyquist format) de l'acier Z80 en fonction du temps d'immersion dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans HCl.

Les courbes de Nyquist obtenues pour l'acier Z80 boruré et non boruré, restés dans la solution de HCl 1M pendant 7 jours, sont représentées dans la figure 4.17, et ses résultats numériques sont résumés dans le tableau 4.5. La figure 4.18 représente l'évolution de la résistance de polarisation linéaire. La résistance à la corrosion de l'acier Z80 a atteint une valeur maximale de $142 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour un acier sans traitement d'après les tests de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Donc, nous concluons que l'acier sans traitement a une meilleure résistance contre la corrosion, et c'est dû toujours à la dégradation de la couche superficielle ($\text{FeB} / \text{Fe}_2\text{B}$) ce qui laisse une surface rugueuse qui provoque la corrosion.

Tableau 4.5 : Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) après 7 jours d'immersion des échantillons dans la solution de HCl 1M.

	$R_s [\Omega.cm^2]$	$R_{dl} [\Omega.cm^2]$	$Q_{dl} 10^{-3} [F.cm^2]$	n	P
Z80	35.747	142.85	0.0005	0.84384	0.0005
Z80-1h	3.1884	57.644	5.6924E-05	0.61679	0.0005
Z80-2h	4.5478	40.734	/	0.76684	0.00021486

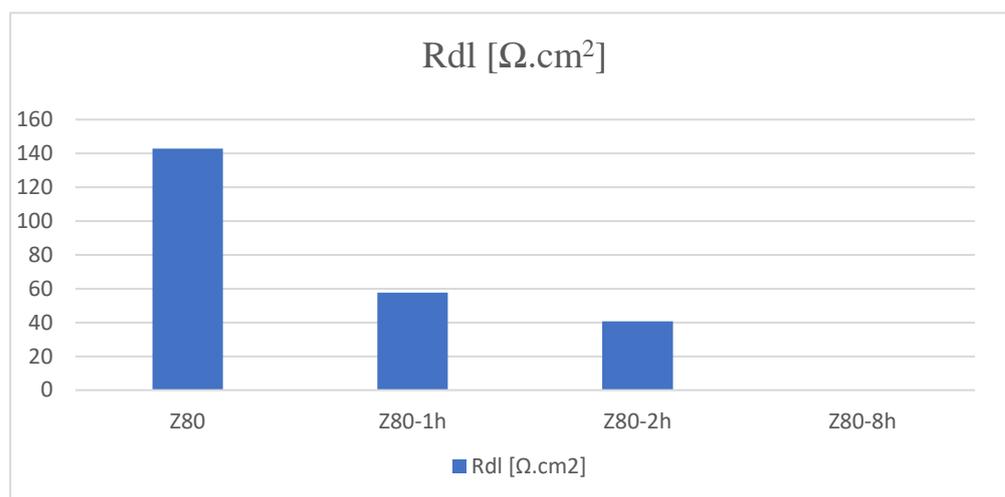


Figure 4.18 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution HCl 1M de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans HCl.

La double couche de borures (FeB / Fe₂B) possède des coefficients de dilatation thermique qui mènent à la formation de contraintes de compression menant à la création de fissures. Ces défauts facilitent la pénétration des ions de chlorures à travers la couche de borures formées, leur permettant ainsi de migrer jusqu'à la surface de l'acier.

Les ions chlorures ont la capacité de pénétrer à travers les fissures des couches de borures qui se forment à la surface de l'acier, entraînant ainsi la formation des ions ferreux. Ces ions ferreux réagissent ensuite avec les ions hydroxydes présents dans la solution, formant ainsi des hydroxydes de fer.

4.3 Comparaison entre le comportement de l'acier Z80 dans une solution NaCl 3.5% et HCl 1M

La figure 4.19 montre que la résistance de polarisation évolue de la même manière dans les deux solutions, elle augmente avec l'augmentation du temps de traitement de surface.

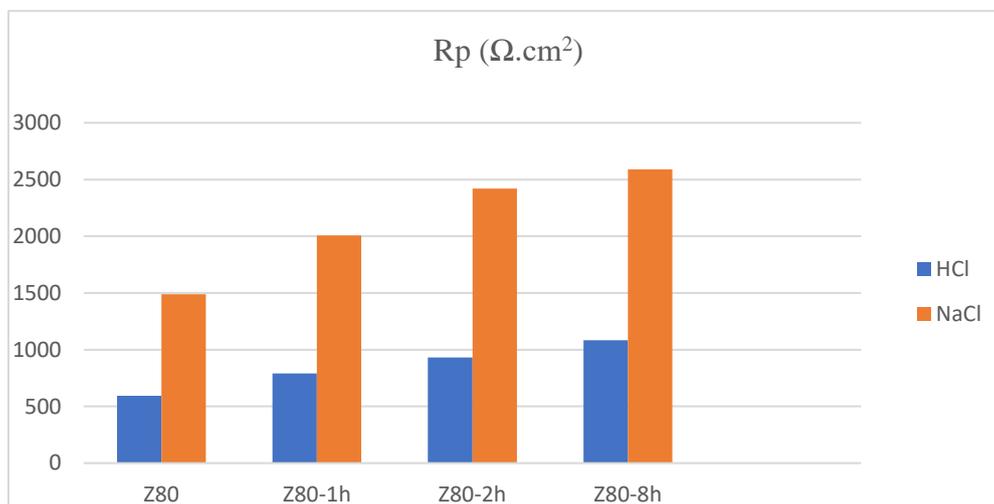


Figure 4.19 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution HCl 1M et NaCl 3.5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h.

D'après les analyses des tracés obtenus à partir de la résistance de polarisation et des tests électrochimiques EIS, la résistance contre la corrosion augmente avec l'augmentation du temps de traitement de boruration.

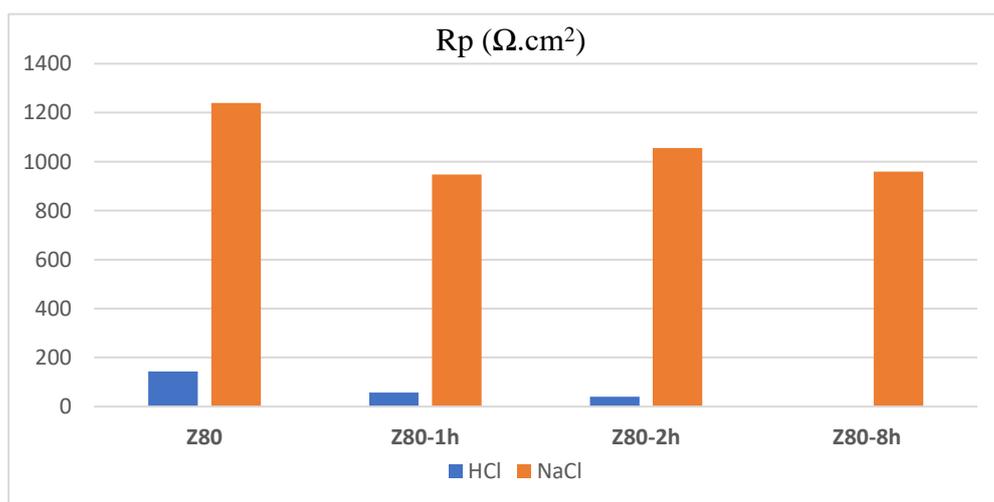


Figure 4.20 : Evolution de la résistance de polarisation de l'acier Z80 immergé dans une solution HCl 1M et NaCl 3.5% de l'acier non boruré et boruré à 1h, 2h et 8h après 7 jours d'immersion dans les solutions.

D'après les figures 4.19 et 4.20, on remarque que la résistance de polarisation évolue de la même manière dans les deux solutions NaCl et HCl. Ainsi, l'acier Z80 résiste mieux dans une solution saline que dans la solution acide.

La formation d'une couche de borures ($\text{FeB-Fe}_2\text{B}$) entraîne la création de fissures qui favorisent l'infiltration des ions de chlorures jusqu'à la surface de l'acier, accélérant ainsi le processus de corrosion.

La résistance à la corrosion diminue avec l'augmentation de la durée d'immersion des échantillons dans les deux solutions de NaCl 3.5% et de HCl 1M, ce qui nous permet de dire que la couche superficielle des échantillons se détériore avec le temps d'exposition.

4.4 Conclusion.

A la base des résultats obtenus nous pouvons conclure par ce qui suit :

Les ions Cl^- peuvent pénétrer à travers les couches et entraîner une corrosion. Ces ions se diffusent dans les pores et atteignent le substrat en acier.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été employée en tant que méthode puissante et non destructive pour examiner la corrosion ainsi que les phénomènes électrochimiques qui se déroulent au sein des échantillons métalliques.

La présence de microfissures et de porosité dans la couche de borures à généralement une incidence sur les taux de corrosion de l'acier boruré. Ces défauts de revêtement ont un impact négatif sur sa qualité et réduisent considérablement sa résistance à la corrosion.

Les porosités peuvent affaiblir les zones d'interface à l'intérieur du matériau étudié, facilitant ainsi la formation de chemins de rupture. Ces défauts locaux peuvent créer une voie directe entre le milieu corrosif et les couches de borures.

CHAPITRE 5

Simulation de la cinétique de boruration par la méthode
intégrale

CHAPITRE 5 : SIMULATION DE LA CINÉTIQUE DE BORURATION PAR LA METHODE INTEGRALE.

5.1. Introduction

Pour ce chapitre, nous avons utilisé avec succès une approche cinétique récente appelée la méthode intégrale pour étudier la cinétique de boruration de l'acier Z80. Nous avons expliqué en détail le développement mathématique sur lequel repose ce modèle de diffusion. Cette approche a été abordée en commençant par introduire la diffusion, puis définir les deux lois de Fick ainsi que l'équation de continuité. Nous avons également décrit la forme du profil de concentration que nous avons pris en compte dans notre étude, afin d'établir les conditions aux limites des modèles de calcul.

Après avoir établi les conditions initiales et en nous appuyant sur les résultats de la méthode de Goodman, nous avons obtenus un système d'équations dont sa résolution a permis d'obtenir l'épaisseur prédite de la couche de borures, l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion.

Ce chapitre se concentre également sur l'application de cette méthode à l'acier Z80. Notre objectif est d'appliquer ces équations afin de déterminer la valeur de l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion sur le métal. Nous avons présenté une série de résultats concernant les épaisseurs expérimentales mesurées. De plus, nous avons utilisé un tableau de la bibliographie comme base de données pour extrapoler le calcul de certaines données.

Après la détermination de l'énergie d'activation, le coefficient de diffusion et les épaisseurs expérimentales, nous avons consacré une section pour étudier le profil de concentration du bore dans l'ensemble de l'échantillon en utilisant l'équation de continuité.

Des modèles mathématiques ont été utilisés par plusieurs chercheurs pour étudier la cinétique de croissance des couches de borures. Une des approches a été développée par Campos et al [54] pour étudier le processus de boruration. Leur modèle nécessite la connaissance de la température, le temps et la concentration en bore. Il est basé sur la deuxième loi de Fick et les équations de bilan de masse des phases FeB et Fe₂B.

5.2. Définition de la diffusion

La diffusion est un processus de transport de particules, d'atomes, de molécules ou d'ions à travers un milieu, en raison de leur mouvement aléatoire. Il se produit lorsque des particules se déplacent d'une région de concentration élevée vers une région de concentration plus faible, dans le but d'égaliser la répartition des espèces chimiques. La diffusion joue un rôle fondamental dans de nombreux phénomènes naturels et industriels, tels que la diffusion des gaz, la diffusion des liquides, la diffusion thermique, la diffusion chimique, la diffusion des solutés dans les solutions, etc. Elle est régie par les lois de Fick, qui décrivent mathématiquement le flux de particules en fonction du gradient de concentration et des propriétés du matériau. La diffusion peut se produire dans une grande variété de milieux, notamment les milieux gazeux, liquides, solides cristallins, matériaux amorphes, les surfaces et interfaces.

La diffusion peut être influencée par de nombreux facteurs tels que la température, la pression, la concentration des espèces chimiques et les propriétés du matériau de diffusion. Elle continue d'être un sujet de recherche important, car elle joue un rôle crucial dans de nombreux processus naturels et industriels, tels que la diffusion des nutriments dans les cellules, la corrosion des matériaux, les réactions chimiques et la diffusion des médicaments dans le corps humain.

Les lois de Fick fournissent une description mathématique du phénomène de diffusion, en reliant le flux de diffusion, la différence de concentration et le coefficient de diffusion. Elles sont largement utilisées dans de nombreux domaines scientifiques, notamment la chimie, la physique, la biologie et les sciences des matériaux, pour modéliser et comprendre les processus de diffusion.

5.3 Les lois de Fick

Les lois de Fick sont des lois fondamentales qui décrivent le phénomène de diffusion. Elles ont été formulées par Adolf Fick, un physiologiste et physicien allemand, au milieu du 19e siècle. Les lois de Fick sont largement utilisées dans divers domaines scientifiques, tels que la chimie, la biologie, l'ingénierie des matériaux et la science des polymères, pour modéliser et comprendre les processus de diffusion. Elles constituent une base importante pour comprendre le transport de masse dans divers systèmes [98].

5.3.1 Première loi de Fick

Cette loi énonce que le taux du transfert de masse (ou de diffusion) d'une espèce chimique à travers un milieu est directement proportionnel à son gradient de concentration. En d'autres termes, plus la différence de concentration est élevée, plus le flux de diffusion sera important. La première loi de Fick peut être formulée mathématiquement comme suit :

$$J_x = -D * \nabla C \quad (5.1)$$

Où J_x représente le flux de diffusion, D est le coefficient de diffusion ou diffusivité, ∇C est le gradient de concentration et le signe négatif indique que la diffusion se fait du domaine de concentration élevée vers celui de concentration plus faible [98].

La première loi de Fick constitue l'équation fondamentale de la diffusion de molécules. Elle s'applique aussi bien aux gaz qu'aux liquides ou solides.

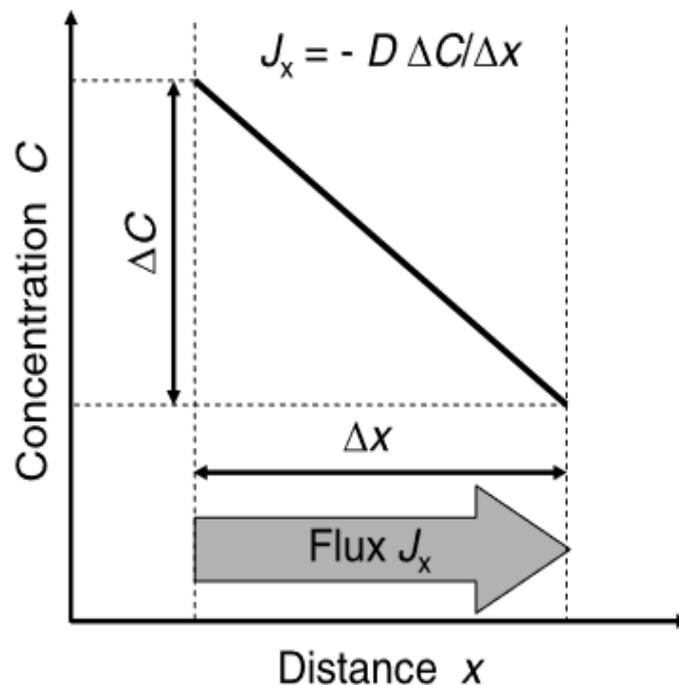


Figure 5.1 : Illustration du flux de diffusion [98].

5.3.2 Equations de continuité

La diffusion est étroitement liée aux équations de continuité, qui sont des équations fondamentales de la physique utilisées pour décrire la conservation des quantités physiques, telles que la masse et la quantité de mouvement, dans un milieu.

Les équations de continuité stipulent que la variation de masse à l'intérieur d'un volume est égale au flux net de masse traversant les frontières de ce volume.

Pour la plupart des cas de diffusion, il y a une conservation du nombre de particules diffusées. Lorsque la diffusion est associée à la conservation de matière, cela permet de formuler une équation de continuité. La conservation de matière implique que la quantité totale de cette substance reste constante. L'équation de continuité associée à la diffusion exprimera alors comment la variation de la concentration de cette substance dans l'espace qui est équilibrée par le flux net de diffusion entrant et sortant.

Donc le flux de diffusion est défini comme la quantité de particules qui se déplacent à travers une surface donnée par unité de temps et d'aire d'une surface perpendiculaire au mouvement de transfert étudié. Ce flux est également connu sous le nom de densité de courant de particule.

Dans le cadre de notre thèse portant sur la diffusion dans les métaux, nous souhaitons développer l'équation de continuité. Pour ce faire, nous allons sélectionner un point spécifique, noté "P", à l'intérieur de la matrice métallique. En choisissant ce point "P", de coordonnées (x, y, z) et de volume test (Δx , Δy et Δz), à étudier comme référence, nous serons en mesure d'analyser la variation de la concentration de la substance diffusante à cet emplacement précis (figure 5.2). L'équation de continuité nous permettra ensuite de comprendre comment cette concentration évolue au fil du temps.

Les flux J_i , correspond aux trois directions, sont présentés par J_x , J_y et J_z . Ces flux varient à travers le volume test considéré. Lorsque les valeurs des flux entrants et sortants du volume test ne sont pas égales, cela entraîne une accumulation ou une perte de matière, ce qui est exprimé par l'équation (5.2).

$$\text{flux entrant} - \text{flux sortant} = \text{accumulation ou perte de matière} \quad (5.2)$$

D'une autre manière, nous pouvons réécrire l'équation (5.2) sous la forme :

$$[J_x(P) - J_x(P + \Delta x)]\Delta y\Delta z + [J_y(P) - J_y(P + \Delta y)]\Delta x\Delta z + [J_z(P) - J_z(P + \Delta z)]\Delta x\Delta y =$$

accumulation ou perte de matière (5.3)

En utilisant l'expression de Taylor ($[J_x(P) - J_x(P + \Delta x)] = \Delta x \partial J_x / \partial x$) nous obtenons :

$$-\left[\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right]\Delta x\Delta y\Delta z = \frac{\partial c}{\partial t}\Delta x\Delta y\Delta z \quad (5.4)$$

L'équation (5.4) peut être réécrite de manière plus concise en introduisant l'opérateur de divergence ∇ appliqué au vecteur de flux J . Cela conduit à l'équation de continuité, qui s'exprime comme suit :

$$-\nabla \cdot J = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (5.5)$$

En travaillant à une seule dimension (ce qui est notre cas) l'équation se réécrit :

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (5.6)$$

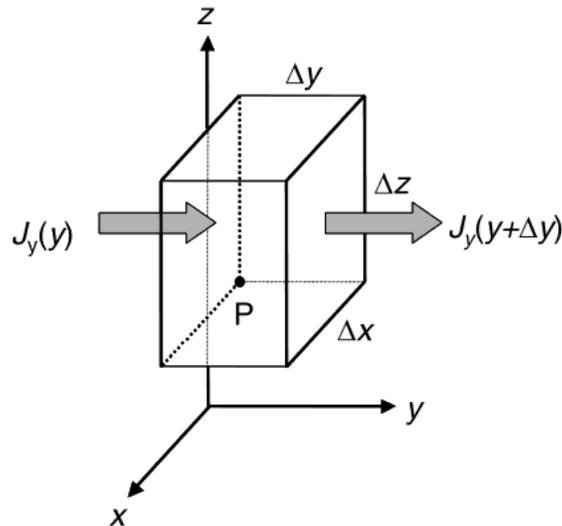


Figure 5.2 : Volume test considéré pour l'exploitation de l'équation de continuité [23].

5.3.3 Deuxième loi de Fick

La seconde loi de Fick, également connue sous le nom d'équation de diffusion, est obtenue en combinant la première loi de Fick (5.1) et l'équation de continuité (5.6). Elle peut être exprimée de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D * \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.7)$$

La deuxième loi de Fick est une relation fondamentale utilisée pour décrire le processus de diffusion d'une substance à travers un milieu. Cette loi établit une relation entre la variation de concentration dans le temps et la diffusion. Elle indique que le taux de changement de concentration d'une espèce dans un milieu est proportionnel à la divergence du flux de diffusion. La deuxième loi de Fick peut être exprimée mathématiquement de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.8)$$

Où $\frac{dC}{dt}$ représente la variation de concentration dans le temps, D est le coefficient de diffusion qui caractérise la facilité avec laquelle la substance se propage à travers le milieu, et $\nabla^2 C$ désigne le laplacien de la concentration, qui mesure la variation spatiale du gradient de concentration.

Cette équation est largement utilisée pour modéliser et étudier les processus de diffusion dans divers domaines scientifiques, tels que la chimie, la physique, la biologie et l'ingénierie, offrant des informations sur la diffusion des substances et la répartition des concentrations dans les systèmes diffusants.

5.4. Méthode intégrale

Cette approche cinétique basée sur le modèle intégral de Turkmen et al [99] a été adaptée pour être appliquée à la cinétique de croissance de la couche entière de borures (FeB+Fe₂B) formée sur l'acier Z80 (X80 WCrV 18-04-01) qui a été boruré par la technique des poudres. Le modèle intégral de diffusion a été utilisé avec succès pour simuler la cinétique de croissance de la couche de Fe₂B sur différents substrats [91, 95, 99 - 103]. Le

profil de concentration de bore développé à travers la couche de borure est schématiquement illustré sur la figure 5.3 :

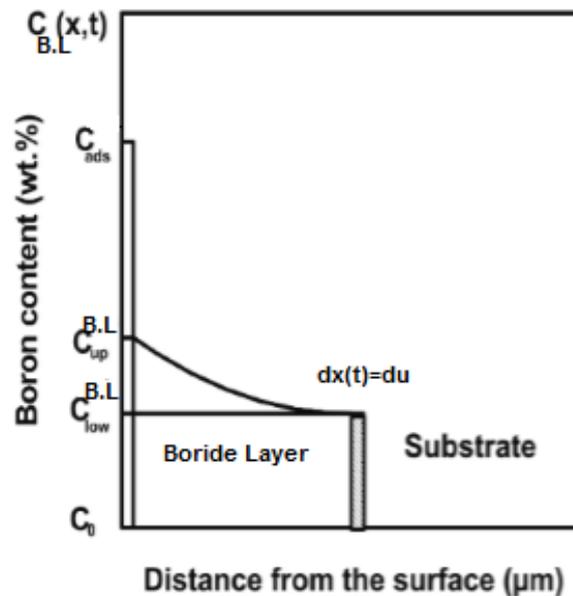


Figure 5.3 : Profil de concentration en bore à travers la couche Fe_2B [104].

Après boruration, nous avons obtenu dans notre étude les deux phases Fe_2B et FeB . Cependant, contrairement à la situation habituelle où ces phases se forment en couches distinctes. Dans notre cas, on a pris la bicouche ($\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB}$) pour l'acier boruré Z80 comme une seule et unique couche. Cela a conduit à l'élaboration du modèle de concentration présenté dans la figure 5.3. En se référant de la Figure 5.3, nous avons les informations suivantes [104] :

- C_{low}^{BL} : la limite inférieure de concentration du bore de la couche de borures (= 8.83 % en poids).
- C_{up}^{BL} : la limite supérieure de concentration du bore de la couche de borures (=16.40% en poids).
- $u(t)$: l'épaisseur de la couche à un instant donné.
- C_{ads} : la quantité du bore adsorbé à la surface du matériau.
- C_0 : la solubilité limite du bore dans le substrat métallique (≈ 0 wt%).

Comme conditions initiales et conditions aux limites, nous avons :

$$t = 0, x > 0 \text{ avec } C[x(t), t = 0] = C_0 \approx 0 \text{ wt \%} \quad (5.9)$$

$$C[x(t = t_0^{\text{Fe B}}) = 0, t = t_0] = C_{\text{up}}^{\text{BL}} \text{ for } C_{\text{ads}} > 8.83 \text{ wt \%} \quad (5.10)$$

Nous avons la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.8)$$

En appliquant la méthode de Goodman [114], le profil de concentration du bore se présente sous la forme :

$$C[x, t] = C_{\text{low}}^{\text{BL}} + a(t)(u(t) - x) + b(t)(u(t) - x)^2 \quad (5.11)$$

pour $0 \leq x \leq u$

Les variables $a(t)$, $b(t)$ et $u(t)$ représentent des inconnues à déterminer. Nous utilisons l'équation (5.11) dans les équations (5.9) et (5.10) puis nous effectuons une soustraction pour obtenir l'équation (5.12) :

$$a(t)u(t) + b(t)u(t)^2 = (C_{\text{up}}^{\text{BL}} - C_{\text{low}}^{\text{BL}}) \quad (5.12)$$

En intégrant l'équation (5.8) et en utilisant l'expression de Leibnitz nous obtenons l'équation (5.13) :

$$\frac{u^2}{2} \frac{da(t)}{dt} + a(t)u(t) \frac{du}{dt} + \frac{u(t)^3}{3} \frac{db(t)}{dt} + b(t)u(t)^2 \frac{dc}{dt} = 2Db(t)u(t) \quad (5.13)$$

L'équation (5.14) basée sur le principe de conservation de la masse à l'interface (FeB+Fe₂B /substrat) a été utilisée pour obtenir la seconde contrainte algébrique :

$$W \frac{dx}{dt}_{x=u} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.14)$$

Avec : $W = \left[\frac{C_{\text{up}}^{\text{BL}} - C_{\text{low}}^{\text{BL}}}{2} + (C_{\text{low}}^{\text{BL}} - C_0) \right]$

Finalement nous obtenons l'équation : $(C_{\text{up}}^{\text{BL}} + C_{\text{low}}^{\text{BL}})b(t) = a(t)^2 \quad (5.15)$

Pour obtenir l'expression des coefficients de diffusion du bore dans (FeB+Fe₂B), une solution analytique existe pour ce problème de diffusion en posant :

$$u = k_1 \sqrt{t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}} \quad (5.16)$$

Et en choisissant les expressions pour a(t) et b(t) comme :

$$a(t) = \frac{\alpha}{u(t)} \quad (5.17)$$

$$b(t) = \frac{\beta}{u(t)^2} \quad (5.18)$$

Mathématiquement, l'équation (5.16) peut également être réécrite comme suit :

$$u = k_2 \sqrt{t} \quad (5.19)$$

Après substitution des Équations (5.16), (5.17) et (5.18) dans l'Équation (5.13) et dérivation par rapport au temps, l'équation (5.19) a été déduite [100 -101]. Cette dernière équation permet de calculer la valeur du coefficient de diffusion du bore dans (FeB+Fe₂B) à la température de boruration considérée :

$$D_{BL} = \eta k^2 \quad (5.20)$$

Avec :

$$\eta = \left(\frac{1}{16}\right) \left(\frac{C_{\text{up}}^{\text{BL}} + C_{\text{low}}^{\text{BL}}}{C_{\text{up}}^{\text{BL}} - C_{\text{low}}^{\text{BL}}}\right) \left(1 + \sqrt{1 + 4\left(\frac{C_{\text{up}}^{\text{BL}} + C_{\text{low}}^{\text{BL}}}{C_{\text{up}}^{\text{BL}} - C_{\text{low}}^{\text{BL}}}\right)}\right) + \left(\frac{1}{12}\right) \quad (5.21)$$

Et donc :

$$u(t) = \sqrt{\frac{D \cdot t}{\eta}} \quad (5.22)$$

Et :

$$a(t) = \frac{\alpha}{k [t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}(T)]^{1/2}} \quad (5.23)$$

Ainsi que :

$$b(t) = \frac{\beta}{(k [t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}(T)]^{1/2})^2} \quad (5.24)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{C_{up}^{FeB} + C_{low}^{Fe_2B}}{2} \left[-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{C_{up}^{FeB} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{FeB} + C_{low}^{Fe_2B}} \right)} \right] \quad (5.25)$$

Et :

$$\beta = \frac{\alpha^2}{C_{up}^{FeB} + C_{low}^{Fe_2B}} \quad (5.26)$$

5.5. Application de la méthode intégrale

Nous avons sélectionné l'acier Z80, ou AISI T1, pour cette opération de boruration. Cet acier est couramment utilisé comme acier à outils dans la fabrication d'outils de coupe tels que des fraises et des lames de scies. Il peut également être utilisé dans des applications nécessitant une résistance à l'usure ou dans des outils de travail à froid [95].

A partir des résultats obtenus lors de la boruration de l'acier Z80 à une température de 950°C et en utilisant la méthode intégrale, nous allons extraire les valeurs du coefficient de diffusion associé à ce phénomène. Il est important de souligner qu'une validation expérimentale du modèle est nécessaire dans ce cas [105].

Pour valider les résultats obtenus, nous utiliserons deux autres valeurs d'épaisseur de la couche borurée pour des durées de boruration différentes, mais à la même température. Les données expérimentales initiales sont présentées comme suit [105] :

Tableau 5.1. Variation des épaisseurs des couches borurées.

Temps de boruration (h)	Epaisseur de la couche obtenue (µm)
1	13.23 ± 0,69
2	19.25 ± 1,10
8	37.81 ± 1,78

La méthode intégrale a été adaptée pour déterminer les valeurs des coefficients de diffusion du bore dans la couche (FeB+Fe₂B). Les résultats expérimentaux fournis par Martin Ortiz-Dominguez et Mourad Keddou [95], sur la boruration par poudre de l'acier Z80 WCrV

18-04-01 ont été utilisés dans ce présent travail. Dans ces expériences, le Dubroïd B₄C a été utilisé comme agent borurant dans la plage de température de 850 à 1000 °C avec un temps de maintien de 1 à 8h. Pour garantir la précision des mesures des épaisseurs de couches, une moyenne de quatre-vingts mesures a été effectuée sur différents emplacements des sections transversales des éprouvettes borurées.

L'une des principales difficultés de notre travail réside dans l'application du modèle de diffusion à partir d'une seule température. Par conséquent, nous allons extraire un ensemble de données à partir de la littérature scientifique qui regroupe différentes valeurs d'épaisseur obtenues pour différentes températures. Nous calculerons ensuite un coefficient d'ajustement entre les données bibliographiques à 950°C et les valeurs expérimentales approximatives de l'épaisseur des couches borurées.

Cela nous permettra de comparer les résultats obtenus à partir de notre modèle avec des données provenant de sources externes, ce qui renforcera la fiabilité et la validité de notre approche. En ajustant les données bibliographiques à la température de 950°C, nous pourrons obtenir des valeurs estimées de l'épaisseur des couches borurées pour cette température spécifique et les comparer avec nos résultats expérimentaux.

Le tableau 5.2. fournit les valeurs expérimentales des constantes de croissance paraboliques ainsi que les temps d'incubation des borures associés en ajustant les données expérimentales [95].

Tableau 5.2. Valeurs de constantes de croissances paraboliques et de temps d'incubation issues de la bibliographie [95].

Températures (°C)	K_1 ($\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}$)	$t_0^{Fe_2B}$ (s)
850	0.3224	2002
900	0.5239	1995.9
950	0.8184	1994
1000	1.2344	1997.1

Les résultats présentés dans le tableau 5.2 proviennent de la boruration de l'acier Z80 en utilisant une composition différente pour la poudre de bore, composée de 20% de B₄C, 10% de KBF₄ et 70% de SiC. Cette composition a conduit à la formation d'une monocouche

de Fe₂B. Bien que les résultats de la boruration soient légèrement différents, ils restent suffisamment proches pour permettre cette approximation. Ainsi, la variable $u(t)$ peut être exprimée par l'équation (5.16).

À une température de 950 °C, la valeur du coefficient K_1 , connu sous le nom de constante de la croissance parabolique, est de 0.8184. Les valeurs de K_1 et t_0 sont déterminées selon l'expression (5.16), où t_0 représente le temps d'incubation nécessaire à la formation de la couche (ce temps diminue avec l'augmentation de la température). Dans le but de supprimer le temps d'incubation de l'expression de l'épaisseur, nous souhaitons adapter cette dernière. Ainsi, l'expression de l'épaisseur de la couche borurée est donnée par l'équation (5.19).

Pour calculer le coefficient k_2 , nous faisons l'hypothèse de l'égalité entre les deux expressions [105] :

$$u(t) = k_1 [t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}]^{1/2} = k_2 \sqrt{t} \quad (5.27)$$

Ensuite, le coefficient k_2 est déterminé en utilisant l'expression suivante pour une valeur de temps choisie :

$$k_2 = \frac{k_1 [t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}(T)]^{1/2}}{\sqrt{t}} \quad (5.28)$$

Les données du tableau 5.2. peuvent être recalculées en utilisant l'expression (5.28) pour $t=7200s$, ce qui donne les résultats illustrés dans le tableau 5.3 :

Tableau 5.3. Valeurs de k_2 pour un $t=7200s$ [105].

Températures (°C)	k_1 ($\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}$)	k_2 ($\mu\text{m}/\text{s}^{0.5}$)
850	0,3224	0,27393462
900	0,5239	0,44540488
950	0,8184	0,6959074
1000	1,2344	1,04933076

Nous allons maintenant calculer la valeur expérimentale de k_2 , que nous noterons k'_2 , pour une température de boruration de 950°C et une durée de 2 heures. L'épaisseur de la

couche obtenue est de 19,25 μm pour une durée de 7200s de boruration. Par conséquent, nous avons :

$$k'_2 = \frac{u(t)}{\sqrt{t}} = \frac{19,25}{\sqrt{7200}} = 0,2269 \mu\text{m}/\text{s}^{0,5} \quad (5.29)$$

Nous procédons ensuite au calcul du coefficient d'ajustement entre les données expérimentales et les données bibliographiques. Ce coefficient sera noté h.

$$h = \frac{k_2}{k'_2} \quad (5.30)$$

Nous avons alors :

$$h = \frac{0,6959}{0,2268} = 3,0683 \quad (5.31)$$

Les valeurs du tableau 5.2 sont ensuite ajustées en utilisant la valeur du coefficient d'ajustement h trouvé. En utilisant ce facteur h, nous obtenons le tableau 5.4.

Tableau 5.4. Valeurs ajustées du coefficient k_2 pour les données expérimentales [105].

Températures (°C)	k_2 ($\mu\text{m}/\text{s}^{0,5}$)	k'_2 ($\mu\text{m}/\text{s}^{0,5}$)
850	0,27393462	0,089301747
900	0,44540488	0,145200462
950	0,6959074	0,226863426
1000	1,04933076	0,342078229

Pour calculer les valeurs du coefficient de diffusion, nous exploitons l'expression (5.20). Tout d'abord, nous commençons par le calcul de la valeur de η à partir de l'équation (5.21):

Avec $\eta = 0,6006$

Le tableau 5.5. regroupe les différents résultats obtenus du calcul de coefficient de diffusion.

Tableau 5.5. Valeurs des coefficients de diffusion aux différentes températures [105].

Températures (°C)	D (m ² s ⁻¹)
850	4,78488E-15
900	1,26499E-14
950	3,08802E-14
1000	7,02105E-14

L'expression associée au coefficient de diffusion D est du type Arrhenius, elle se présente comme suit :

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (5.32)$$

En utilisant la loi d'Arrhenius, nous pouvons déterminer l'énergie d'activation Q et le facteur pré-exponentiel D₀.

Nous traçons la courbe de ln D en fonction de 1/T pour d'obtenir les valeurs de D₀ et le Q (Figure 5.4).

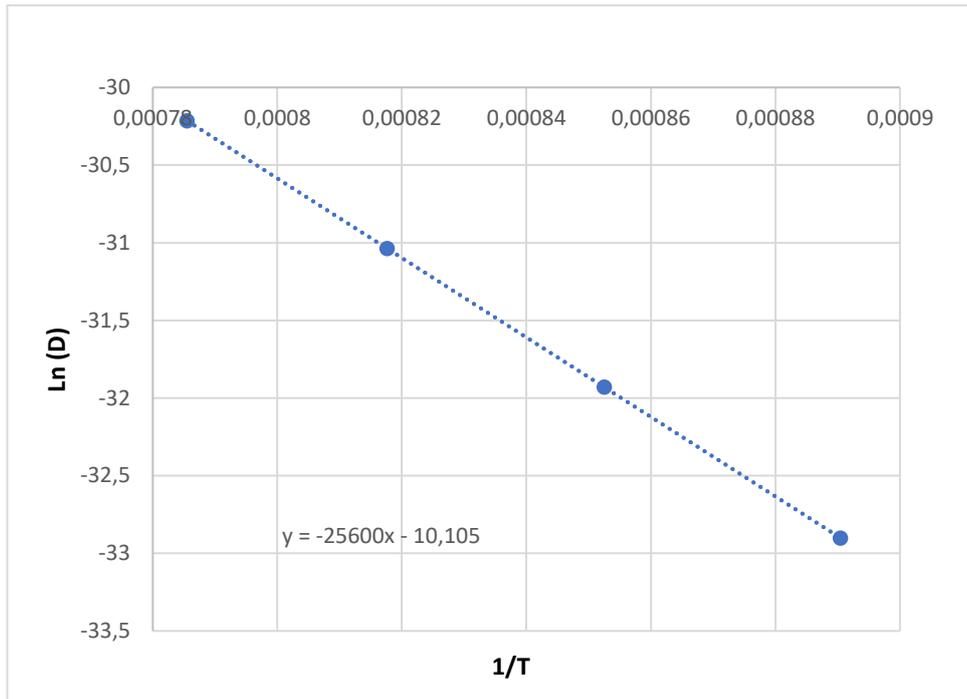


Figure 5.4 : Interpolation linéaire de la relation entre ln (D) et (1/T) [105].

Cela donne :

$$Q = 25600 * 8,314 = 212838,4 \text{ joule}$$

Et

$$D_0 = EXP(-10,105) = 4,0874 * 10^{-5} (\text{m}^2\text{s}^{-1})$$

Les différentes valeurs d'épaisseur des couches de borure calculées à l'aide de la formule (5.22), ainsi que les résultats expérimentaux correspondants sont résumés dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6. Valeurs calculées et expérimentales de l'épaisseur des couches borurées [105].

Temps(h)	Valeurs calculées (μm)	Valeurs expérimentales (m)
1	13.61	13.23
2	19.25	19.25
8	38.50	37.81

5.6. Le profil de concentration

En plus des résultats escomptés de notre travail, la méthode intégrale nous permet d'extraire d'autres résultats pertinents. Parmi les équations utilisées pour développer notre modèle cinétique, nous avons l'équation (5.11), qui découle directement de l'utilisation de la méthode de Goodman pour résoudre le problème. Elle fournit une formule permettant de calculer la concentration en fonction du temps et de la distance de diffusion.

À partir de cette équation, il est possible de déterminer le profil de concentration du bore dans notre matériau. Cela nous permettra d'obtenir des informations précieuses sur la répartition du bore à travers l'échantillon, ce qui est essentiel pour comprendre le processus de diffusion et l'effet de la boruration sur la structure du matériau.

En connaissant les valeurs de C^{BL}_{low} , C^{BL}_{up} et l'épaisseur de la couche borurée, nous pouvons calculer les paramètres α et β . Nous procédons à une application numérique des équations (5.25) et (5.26), ce qui donne les résultats suivants :

$$\alpha = \frac{16.40 + 8.83}{2} \left[-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{16.40 - 8.83}{16.40 + 8.83} \right)} \right] = 6.097$$

$$\beta = \frac{6.097^2}{16.40 + 8.83} = 1.47$$

Pour une valeur d'épaisseur de 19.25 μ m obtenu lors d'un traitement de boruration pendant 2h, nous obtenons :

$$a(7200) = \frac{6.067}{[19.25 * 10^{-6}]} = 316727,273$$

$$b(7200) = \frac{1.47}{([19.25 * 10^{-6}])^2} = 3966942149$$

L'équation du profil de concentration prend donc la forme suivante :

$$C[x, 7200] = 1.47526 - 153000.x + 3966942149 x^2$$

En calculant les valeurs de $a(t)$ et $b(t)$, ainsi que les expressions des profils de concentration pour chaque temps, nous obtenons les expressions de profil de concentration relative à chaque période de traitement. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7. Les différentes équations des profils de concentration relatives à chaque période de traitement.

Temps De traitement	Epaiss eur (µm)	a(t)	b(t)	C(x)
1h	13.61	447979,427	7935989496	$1.47581 - 216445 x + 7.93599 \times 10^9 \times x^2$
2h	19.25	316727,273	3966942149	$1.47526 - 153000x + 3966942149 x^2$
8h	38.5	158363,636	991735537	$1.49449 - 76999.6 x + 991735537 x^2$

Ces profils de concentration sont représentés sur un même graphe dans la figure 5.5. Cette figure représente l'évolution du profil de concentration du bore à travers la surface de la couche borurée pour les différentes périodes de traitement (1h, 2h et 8h). Ce profil évolue de manière significative au cours du traitement, en fonction du temps.

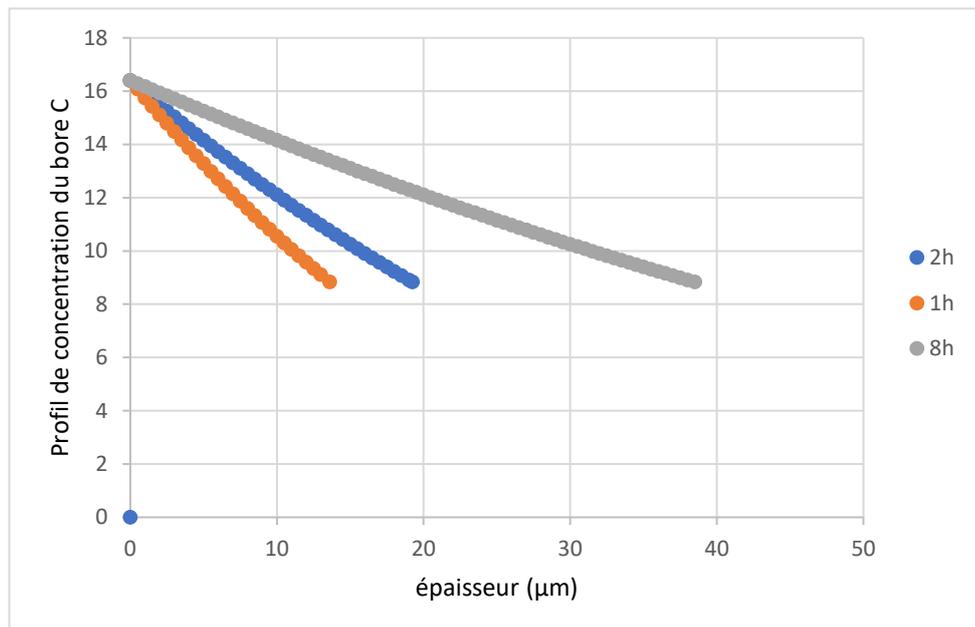


Figure 5.5 : Profils de concentration du bore calculés pour différents temps.

Après 1 heure de traitement, la concentration de bore diminue progressivement à mesure que la profondeur augmente, cela suggère que le bore pénètre dans le matériau à une vitesse relativement élevée au début du traitement. Au bout de 2 heures de traitement, la concentration de bore continue de diminuer, mais à un rythme légèrement moins rapide que dans le cas précédent. Cela indique peut-être que le traitement commence à atteindre une certaine saturation ou que le taux de diffusion du bore ralentit. En atteignant 8 heures de traitement, la diminution de la concentration en fonction de la profondeur (x) est encore moins marquée, suggérant que le bore pénètre plus en profondeur dans le matériau et que le traitement a atteint un état plus stable.

Ces courbes traduisent la dynamique complexe du processus de boruration, montrant comment la vitesse de pénétration du bore varie au fil du temps. Elles peuvent être utiles pour prédire la concentration de bore à différentes étapes du traitement et pour ajuster le processus afin d'obtenir les propriétés mécaniques souhaitées.

5.7. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons suivi une séquence d'équations basée sur la méthode de Goodman qui nous ont permis de déterminer des expressions mathématiques capables de fournir des prédictions très pertinentes sur la cinétique de diffusion et sur les valeurs des épaisseurs à prédire. Ce cheminement nous a permis d'obtenir une compréhension approfondie du phénomène de diffusion et de développer un modèle fiable pour prédire les résultats expérimentaux.

Le système d'équations algèbro-différentielles, dérivé de la méthode intégrale, a été résolu numériquement pour une validation expérimentale de ce modèle de diffusion. Pour vérifier la validité du présent modèle, une comparaison a été faite entre les épaisseurs des couches ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$) expérimentales et les valeurs prédites pour des échantillons borurés à 950 °C pendant 1 et 8h. Une concordance satisfaisante a été observée lors de la comparaison des valeurs expérimentales des épaisseurs des couches de ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$) avec les résultats prédits.

Un modèle de diffusion alternatif a été utilisé pour estimer les coefficients de diffusion du bore dans les couches de borure. En conséquence, la valeur de l'énergie d'activation pour la diffusion du bore dans l'acier Z80 a été estimée à 212,8384 *KJ* en utilisant une solution analytique d'un modèle de diffusion basé sur la méthode intégrale. En plus ses valeurs déjà

recherchées initialement, nous avons aussi été capable de déterminer le profil de concentration du bore le long de la couche borurée.

Ces résultats sont extrêmement pertinents, mais il est important de souligner qu'ils n'auraient pas été possibles sans l'utilisation de certaines valeurs expérimentales sur lesquelles nous nous sommes appuyés. Ces données expérimentales ont joué un rôle crucial dans la validation et l'ajustement de notre modèle, ce qui a renforcé la fiabilité de nos prédictions. Ainsi, la combinaison de données expérimentales et de méthodes mathématiques a été essentielle pour obtenir des résultats significatifs dans notre étude.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

En conclusion, le traitement de boruration est une technique de traitement de surface largement utilisée pour améliorer les propriétés des matériaux, notamment leur résistance à l'usure et à la corrosion. Il consiste à diffuser du bore dans la surface d'un matériau, formant ainsi une couche de borures qui confère des propriétés spécifiques.

Dans cette thèse, nous avons fait le choix de traiter l'acier Z80 qui est un acier rapide et couramment utilisé comme acier à outils. Il peut être également utilisé dans des applications nécessitant une résistance à l'usure ou dans les outils de travail à froid.

Une première étude a été consacrée à la boruration de l'acier en question et aux moyens de caractérisation de la couche résultante. La boruration a été effectuée par la méthode de poudre qui est constituée de : 5% de carbure de bore (B₄C), 5% de tétrafluoroborate (NaBF₄) et de 90% de carbure de silicium (SiC). Dans notre étude, nous avons réalisé trois expérimentations de boruration différentes de 1h, 2h et 8h dans un four à température de 950°C. Une fois les traitements sont achevés, les échantillons sont refroidis et passés à la caractérisation par MO, MEB et DRX. Les conclusions de ces caractérisations sont résumées dans les points suivants :

- L'efficacité de la boruration appliquée à l'acier en question qui se traduit par la présence d'une seule couche de borures observée à la surface par MO ;
- La couche de borures formée présente une morphologie plane ;
- Le MEB nous a confirmé la planéité de la morphologie de la couche de borures avec la présence de quelques dents isolées dans la structure ;
- Les épaisseurs des couches de borures sont également déterminées par le MEB et qui sont : d'environ $9.23 \pm 0.69 \mu\text{m}$ après 1h de traitement, $19.95 \pm 1,10 \mu\text{m}$ après 2h de traitement et $33,72 \pm 1,78 \mu\text{m}$ après 8h de traitement ;
- La DRX nous a permis d'analyser les phases présentes dans les couches résultantes et a révélé la présence des phases FeB et Fe₂B.

Une deuxième étude se concentre sur l'efficacité de cette boruration contre la corrosion. Pour évaluer cette efficacité, nous avons fait appel à la caractérisation électrochimique dans deux milieux différents l'un est salin (NaCl à 3.5%) et l'autre acide (HCl à 1M) en suivant un protocole expérimental détaillé dans le chapitre 4. Ces milieux corrosifs ont été mis en place pour évaluer l'efficacité inhibitrice du traitement de boruration. Dans les premiers temps, les résultats de ces expérimentations ont montré que la résistance maximale contre la corrosion est remarquée pour l'acier traité pendant 8h et elle est de 2580 Ω.cm² pour le milieu NaCl et de 1083 Ω.cm² pour le milieu HCl. Les mêmes

expérimentations ont montré au fil du temps une chute de résistance contre la corrosion, et aussi ont montré que l'acier sans traitement présente une meilleure résistance.

Dans une dernière étude, nous avons développé la simulation de la cinétique de boruration qui est un outil précieux pour comprendre et prédire le processus de diffusion du bore dans le matériau. Elle permet d'évaluer les paramètres influençant la formation des couches borurées, tels que la température, le temps de traitement et la composition des matériaux. Grâce à des modèles mathématiques et à des équations de diffusion, il est possible de prédire l'épaisseur des couches borurées en fonction des conditions de traitement. Ces prédictions peuvent être comparées aux données expérimentales pour valider la méthode et affiner le modèle. Dans cette étude, en utilisant la méthode de Goodman et un profil de concentration, nous avons développé une séquence d'équations qui nous ont permis de déterminer une expression mathématique capable de fournir des prédictions très pertinentes sur la cinétique de diffusion et sur les valeurs des épaisseurs à prédire.

Ce modèle mathématique a estimé efficacement les valeurs des coefficients de diffusion du bore dans les couches de borure. Et par la suite, la valeur de l'énergie d'activation pour la diffusion du bore dans l'acier Z80 a été estimée à 212,8384 KJ. En plus, nous avons aussi été capable de déterminer le profil de concentration du bore le long de la couche borurée.

De nombreuses perspectives de développement se présentent pour des futurs travaux basés sur cette recherche. Parmi celles-ci, nous pouvons envisager les axes suivants :

- Envisager l'extension de l'application de la boruration à d'autres types d'aciers.
- Faire une caractérisation plus approfondie de la tribocorrosion pour caractériser les performances.
- Utiliser des méthodes alternatives de boruration.
- Evaluer l'efficacité de la boruration en d'autres milieux d'études.
- Développer une fonction de calcul d'erreurs qui nous permettrait d'estimer préalablement l'intervalle dans lequel se situe la valeur recherchée. Cela fournirait une indication de la fiabilité des résultats et permettrait une meilleure interprétation des données expérimentales.
- Explorer des aspects non encore étudiés par cette méthode, tels que la dureté finale des couches obtenues. Cela pourrait être réalisé en utilisant des méthodes qui intègrent l'intelligence artificielle, permettant ainsi d'identifier les paramètres clés influençant la dureté et d'optimiser les conditions de traitement.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] XU, C. H., XI, J. K., et GAO, W. Improving the mechanical properties of boronized layers by superplastic boronizing. *Journal of materials processing technology*, 1997, vol. 65, no 1-3, pp. 94-98.
- [2] HUNGER, H.-J., et TRUTE, G. Boronizing to produce wear resistant surface layers. *Heat Treatment of Metals(UK)*, 1994, vol. 21, no 2, pp. 31-39.
- [3] VENKATARAMAN, B. et SUNDARARAJAN, G. The high speed sliding wear behaviour of boronized medium carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 1995, vol. 73, no 3, pp. 177-184.
- [4] KULKA, M., MAKUCH, N., et PIASECKI, A. Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe₂B iron borides produced by gas boriding of Armco iron. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 325, pp. 515-532.
- [5] AKHTAR, M., KHAJURIA, A., KUMAR, V. S., *et al.* Evolution of microstructure during welding simulation of boron modified P91 steel. *Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, pp. 672-685.
- [6] AKHTAR, M., KHAJURIA, A., BEDI, R., *et al.* Metallurgical investigations on dual heat cycled boron alloyed P91 ferritic martensitic steel. In : *Proceedings of the fifth international congress of the international institute of welding: souvenir*. 2017.
- [7] AKHTAR, M. Metallurgical characterisation of simulated heat affected zone in boron modified P91 steel. *National Institute of Technology, Warangal*, 2017.
- [8] J. POMEY, Précontraintes et durcissements superficiels, *Techniques de l'ingénieur*, M1180 - M1184, 1984.
- [9] BARRALIS, J., CASTEX, L., et MAEDER, G. Précontraintes et traitements superficiels. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 1999, no M1180, p. M1180. 1-M1180. 50.
- [10] GUIRALDENQ, P. Diffusion dans les métaux. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 1994, no M55, p. M55. 1-M55. 40.
- [11] YU, L. G., KHOR, K. A., et SUNDARARAJAN, G. Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no 6, pp. 2849-2853.
- [12] SEN, S., OZBEK, I., SEN, U., *et al.* Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 135, no 2-3, pp. 173-177.
- [13] SINHA, A. K. Boriding (Boronizing). *ASM International, ASM Handbook.*, 1991, vol. 4, p. 437-447.
- [14] MU, D., SHEN, B., et ZHAO, X. Effects of boronizing on mechanical and dry-sliding wear properties of CoCrMo alloy. *Materials & Design*, 2010, vol. 31, no 8, pp. 3933-3936.
- [15] AKTAŞ, B., TOPRAK, M., ÇALIK, A., *et al.* Effect of pack-boriding on the tribological behavior of Hardox 450 and HiTuf Steels. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2020, vol. 59, no 1, pp. 314-321.
- [16] JIANG, Z. -S., ZHANG, L. -X., LI, L. -G., *et al.* Structure of boride layers and the transition zone produced by boronization. *Journal of Heat Treating*, 1982, vol. 2, pp. 337-343.
- [17] KAI DASH, N. G. et POKHMURSKII, V. I. Effect of boriding upon the fatigue and corrosion-fatigue strength of steel. *Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*, 1966, vol. 1, pp. 487-489.
- [18] KOSKOV, V. D., PERMYAKOV, V. G., NOGTEV, N. N., *et al.* Structure and phase

composition of nickel-boride composite coatings. *Metal Science and Heat Treatment*, 1983, vol. 25, pp. 142-145.

[19] ARTEAGA-HERNANDEZ, L. A., CUAO-MOREU, C. A., GONZALEZ-RIVERA, C. E., *et al.* Study of boriding surface treatment in the tribological behavior of an AISI 316L stainless steel. *Wear*, 2021, vol. 477, p. 203825.

[20] ABRAS, A., CAMPOS, A. A. G., DE CARVALHO, A. V., *et al.* Conversion electron and X-ray Mössbauer studies of boronized low-carbon steel under corrosion and oxidation conditions. *Applied Physics A*, 1986, vol. 41, pp. 185-189.

[21] VOROSHININ, L. G., LYAKHOVICH, L. S., PANICH, G. G., *et al.* The structure of Fe–B alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 1970, vol. 12, no 9, pp. 732-735.

[22] KULKA, M. et PERTEK, A. Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting. *Applied Surface Science*, 2003, vol. 214, no 1-4, pp. 278-288.

[23] KULKA, M., KULKA, M., et CASTRO. *Current trends in boriding*. Cham, Switzerland : Springer International Publishing, 2019, pp. 17-98.

[24] LYAKHOVICH, L. S., DOLMANOV, F. V., et ISAKOV, S. A. Boriding of steels in gaseous media. *Metal Science and Heat Treatment*, 1982, vol. 24, pp. 260-263.

[25] ALLAOUI, O., BOUAOUADJA, N., et SAINDERNAN, G. Characterization of boronized layers on a XC38 steel. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no 6, pp. 3475-3482.

[26] LÉVÊQUE, R. *Traitements et revêtements de surface des métaux-Ie éd.* Dunod, 2015.

[27] MERIC, C., SAHIN, S., BACKIR, B., *et al.* Investigation of the boronizing effect on the abrasive wear behavior in cast irons. *Materials & design*, 2006, vol. 27, no 9, pp. 751-757.

[28] MATUSCHKA, A. G., TRAUSNER, N., et ZIESE, J. Borieren im Wirbelbett. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 1988, vol. 43, no 1, pp. 21-26.

[29] CAMPOS, I., OSEGUERA, J., FIGUEROA, U., *et al.* Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process. *Materials Science and Engineering : A*, 2003, vol. 352, no 1-2, pp. 261-265.

[30] GALIBOIS, A., BOUTENKO, O., et VOYZELLE, B. Mécanisme de formation des couches borurées sur les aciers a haut carbone—I. Technique des pates. *Acta Metallurgica*, 1980, vol. 28, no 12, pp. 1753-1763.

[31] CAMPOS, I., RAMÍREZ, G., FIGUEROA, U., *et al.* Evaluation of boron mobility on the phases FeB, Fe₂B and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, no 7, pp. 3469-3475.

[32] MITROKHOVICH, N. N., FETISOV, V. P., et LIPCHIN, N. N. Improving the technique of boriding from pastes. *Metal Science and Heat Treatment*, 1982, vol. 24, no 6, pp. 415-417.

[33] AN, J., SU, Z. G., GAO, X. X., *et al.* Corrosion characteristics of boronized AISI 8620 steel in oil field water containing H₂S. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, vol. 48, pp. 487-494.

[34] BONOMI, A., HABERSAAT, R., et BIENVENU, G. Electrochemical boriding of nitriding steel in molten salts. *Surface technology*, 1978, vol. 6, no 4, pp. 313-319.

[35] DANĚK, V. et MATIAŠOVSKÝ, K. Influence of temperature on the rate of formation of boride layers in electrolytic boriding from fused salts. *Surface Technology*, 1977, vol. 5, no 1, pp. 65-72.

[36] SINGHAL, S. C. A hard diffusion boride coating for ferrous materials. *Thin Solid Films*, 1977, vol. 45, no 2, pp. 321-329.

[37] KARTAL, G., KAHVECIOGLU, O., et TIMUR, S. Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel. *Surface and Coatings*

Technology, 2006, vol. 200, no 11, pp. 3590-3593.

[38] DUKAREVICH, I. S. et BALTER, M. A. Residual stresses and strength of borided steels. *Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*, 1974, vol. 8, no 1, pp. 14-17.

[39] MA, Z., TANG, F., et CHEN, D. Structural characterization of vanadized boride layers on steel. *Surface and Coatings Technology*, 1991, vol. 48, no 3, pp. 249-252.

[40] ROGERS, P. M., HUTCHINGS, I. M., et LITTLE, J. A. Coatings and surface treatments for protection against low-velocity erosion-corrosion in fluidized beds. *Wear*, 1995, vol. 186, pp. 238-246.

[41] SEN, S., SEN, U., et BINDAL, C. An approach to kinetic study of borided steels. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 191, no 2-3, pp. 274-285.

[42] KEDDAM, M. Simulation of the growth kinetics of the (FeB/Fe₂B) bilayer obtained on a borided stainless steel. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no 6, pp. 2004-2010.

[43] GOEURIOT, P., FILLIT, R., THEVENOT, F., *et al.* The influence of alloying element additions on the boriding of steels. *Materials Science and Engineering*, 1982, vol. 55, no 1, pp. 9-19.

[44] BADINI, C., GIANOGLIO, C., et PRADELLI, G. Preferential distribution of chromium and nickel in the borided layer obtained on synthetic Fe-Cr-Ni alloys. *Journal of materials science*, 1986, vol. 21, pp. 1721-1729.

[45] CARBUCICCHIO, M. et SAMBOGNA, G. Influence of chromium on boride coatings produced on iron alloys. *Thin Solid Films*, 1985, vol. 126, no 3-4, pp. 299-305.

[46] TAKTAK, S. Tribological behaviour of borided bearing steels at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no 6, pp. 2230-2239.

[47] V PERMYAKOV, V. G., YAKOVCHUK, Yu E., CHEREPIN, V. T., *et al.* Effect of silicon on formation of boride coatings. *Metal Science and Heat Treatment*, 1973, vol. 15, no 3, pp. 251-253.

[48] OKAMOTO, H. B-Fe (boron-iron). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004, vol. 25, no 3, pp. 297-298.

[49] OZBEK, I et BINDAL, C. Mechanical properties of boronized AISI W4 steel. *Surface and Coatings Technology*, 2002, vol. 154, no 1, pp. 14-20.

[50] ATIK, E., YUNKER, U., et MERIÇ, C. The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels. *Tribology International*, 2003, vol. 36, no 3, pp. 155-161.

[51] BALUSAMY, T., NARAYANAN, T. S., RAVICHANDRAN, K., *et al.* Pack boronizing of AISI H11 tool steel: Role of surface mechanical attrition treatment. *Vacuum*, 2013, vol. 97, pp. 36-43.

[52] DOROFEEVA, A. N. et YUDITSKII, A. I. Resistance of boride coatings at high temperatures. *Metal Science and Heat Treatment*, 1978, vol. 20, pp. 155-156.

[53] SUWATTANANONT, N., PETROVA, R. S., ZUNINO, J. L., *et al.* Surface treatment with boron for corrosion protection. In : *Proceedings of 2005 Tri-Service Corrosion Conference*. 2005.

[54] CAMPOS-SILVA, I., ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., VILLAVELÁZQUEZ, C., *et al.* Growth kinetics of boride layers: a modified approach. In : *Defect and Diffusion Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2007. pp. 79-86.

[55] MEJÍA-CABALLERO, I., MARTINEZ-TRINIDAD, J., PALOMAR-PARDAVÉ, M., *et al.* Electrochemical evaluation of corrosion on borided and non-borided steels immersed in 1 M HCl Solution. *Journal of materials engineering and performance*, 2014, vol. 23, pp. 2809-2818.

[56] MINKEVICH, A. N., RASTORGUEV, L. N., et YUSFINA, L. I. Investigation of the structure and orientation of boride coatings on iron. *Metal Science and Heat Treatment*, 1967, vol. 9, no 3, pp. 191-193.

- [57] BADINI, C. et MAZZA, D. Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation. *Journal of materials science*, 1988, vol. 23, pp. 3061-3066.
- [58] OZDEMIR, O., USTA, M., BINDAL, C., *et al.* Hard iron boride (Fe₂B) on 99.97 wt% pure iron. *Vacuum*, 2006, vol. 80, no 11-12, pp. 1391-1395.
- [59] NAIT ABDELLAH, Z. *Caractérisation physico-chimiques, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures sur des substrats métalliques*. 2012. Thèse de doctorat. UMMTO.
- [60] HÉLIE, Max. *Corrosion des matériaux métalliques : corrosion sèche, aqueuse, par métal liquide, méthodes de protection*. Ellipses, 2015.
- [61] LANDOLT, Dieter. *Corrosion and surface chemistry of metals*. CRC press, 2007.
- [62] PHILIBERT, J., VIGNES, A., BRECHET, Y *et al.* *Métallurgie. Du minerai au matériau, Technique et ingénierie/Mécanique et matériaux*. Paris, Dunod, coll. 2nd éd, 2013.
- [63] VON BAECKMANN, W., SCHWENK, W., et PRINZ, W. *Handbook of cathodic corrosion protection*. Elsevier, 1997.
- [64] BOULMECHE, H. Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel. *Mémoire de Magister. Université de Skikda*, 2006.
- [65] VERVISCH-FORTUNÉ, I. *Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton*. 2009. Thèse de doctorat. Toulouse 3.
- [66] CHIBANI, A. et BOULKROUNE, M. Inhibition de la corrosion du Zinc en milieu acide. 2014. Thèse de doctorat. Université de Constantine.
- [67] RATIBA, M. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. 2008.
- [68] KOLB, D. M. et FRANKE, C. Surface states at the metal-electrolyte interface. *Applied Physics A*, 1989, vol. 49, pp. 379-387.
- [69] OLTRA, R., PÉBÈRE, N., et NORMAND, B. *Mesure de la corrosion : De la conceptualisation à la méthodologie*. PPUR, 2016.
- [70] MEKKAoui, M et ALAOUI, O. Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton. 2014.
- [71] RADHIA, 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. *Mémoire de Magister, Université de Setif (Algérie)*, 2012, vol. 54.
- [72] OULABBAS, A. *NOUVELLES VOIES D'INHIBITION DE LACORROSION DES ACIERS PLUSRESPECTUEUSES DE L'ENVIRONNEMENT*. 2013. Thèse de doctorat. Université de Souk Ahras.
- [73] HABCHI, A. *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. Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah OUARGLA.
- [74] BAROUX, B. *La corrosion des métaux : passivité et corrosion localisée*. Dunod, 2014.
- [75] CUNAT, Pierre-Jean. Aciers inoxydables : Propriétés. Résistance à la corrosion. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, 2000, no M4541, p. M4541. 1-M4541. 33.
- [76] DEFONTAINE, C. Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré. *Journée thématique du*, 2011, vol. 24.
- [77] PEREZ, N. *Electrochemistry and corrosion science*. Boston, MA : Springer Us, 2004.
- [78] SIMARD, S. *Etude des mecanismes de corrosion de l'acier doux 1024 en milieux legerement alcalins*. Universite de Sherbrooke, 1998.
- [79] NOUICER E. Comportement électrochimique des alliages à base de titane dans un

milieu aqueux. 2004. Mémoire de Magister.

[80] MOOSBRUGGER, C. *Corrosion: fundamentals, testing and protection*. Materials Park : ASM international, 2003.

[81] SAADOUNE, S. *Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction*. 2018. Thèse de doctorat.

[82] ARAMIDE, F. O. Corrosion inhibition of AISI/SAE steel in a marine environment. *Leonardo journal of sciences*, 2009, vol. 15, no 15, pp. 47-52.

[83] LEGRY, G. P. Corrosion : Vieillessement. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, 2003, no COR12.

[84] T. Yazid, Étude du comportement d'un dépôt d'acier inoxydable obtenu par projection thermique sur acier XC 38. 2013. mémoire de magister.

[85] LAQUE, F. L. Marine corrosion : causes and prevention. 1975.

[86] NORMAND, B. *Prévention et lutte contre la corrosion : Une approche scientifique et technique*. PPUR presses polytechniques, 2004.

[87] BARBALAT, M. *Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées*. 2012. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle.

[88] OLIVER, W. C et PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 1992, vol. 7, no 6, pp. 1564-1583.

[89] AZOUANI, O., KEDDAM, M., ALLAOUI, O, *et al.* Characterization of boride coatings on a ductile cast iron. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, pp. 306-311.

[90] KEDDAM, M. A Diffusion Model for the Fe₂B Layers Formed on a Ductile Cast Iron. *Acta Physica Polonica A*, 2018, vol. 133, no 5, p. 1174-1177.

[91] ELIAS-ESPINOSA, M., KEDDAM, M, ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M, *et al.* Investigation of growth kinetics of Fe₂B layers on AISI 1518 steel by the integral method. *High Temperature Materials and Processes*, 2019, vol. 38, no 2019, pp. 219-228.

[92] CARRERA-ESPINOZA, R., FIGUEROA-LÓPEZ, U., MARTÍNEZ-TRINIDAD, J., *et al.* Tribological behavior of borided AISI 1018 steel under linear reciprocating sliding conditions. *Wear*, 2016, vol. 362, pp. 1-7.

[93] GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., MICHAEL, J. R., *et al.* *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. springer, 2017.

[94] DYBKOV, V. I., SIDORKO, V. R., GONCHARUK, L. V., *et al.* Microstructure, growth kinetics, and abrasive wear resistance of boride layers on Fe–30% Cr alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2013, vol. 51, pp. 518-530.

[95] ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M, KEDDAM, M, ELIAS-ESPINOSA, M, *et al.* Characterization and boriding kinetics of AISI T1 steel. *Metallurgical Research & Technology*, 2019, vol. 116, no 1, p. 102.

[96] MARS GUY FONTANA. *Corrosion engineering*. McGraw-Hill Science, Engineering & Mathematics, 1986.

[97] DYBKOV, V. I., SIDORKO, V. R., GONCHARUK, L. V., *et al.* Microstructure, growth kinetics, and abrasive wear resistance of boride layers on Fe–30% Cr alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2013, vol. 51, pp. 518-530.

[98] YU, L. G., CHEN, X. J., KHOR, Kham Aik, *et al.* FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics. *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, no 8, pp. 2361-2368.

- [99] TÜRKMEN, İ., YALAMAÇ, E., et KEDDAM, M. Investigation of tribological behaviour and diffusion model of Fe₂B layer formed by pack-boriding on SAE 1020 steel. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 377, p. 124888.
- [100] ZUNO-SILVA, J., KEDDAM, M., ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., *et al.* Kinetics of formation of Fe₂B layers on AISI S1 steel. *Materials Research*, 2018, vol. 21.
- [101] KEDDAM, M., ORTIZ-DOMINGUEZ, M., ELIAS-ESPINOSA, M., *et al.* Kinetic investigation and wear properties of Fe₂B layers on AISI 12L14 steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, vol. 49, pp. 1895-1907.
- [102] KEDDAM, M et KULKA, M. Analysis of the growth kinetics of Fe₂B layers by the integral method. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2018, vol. 54, no 3, pp. 361-361.
- [103] KEDDAM, M., ELIAS-ESPINOSA, M., ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., *et al.* Pack-boriding of AISI P20 steel: Estimation of boron diffusion coefficients in the Fe₂B layers and tribological behaviour. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 2017, vol. 11, no 6, pp. 563-585.
- [104] RAHMOUNI, M. E. *Modélisation de la cinétique de diffusion des couches borurées*. 2022. Mémoire de PFE.
- [105] LAID, S., DJEGHLAL, M. E., et RAHMOUNI, M. E. CHARACTERIATION OF BORONIZED LAYERS ON X80 WC_rV 18-04-01 STEEL AND KINETIC APPROACH FOR BORON DIFFUSION. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2023, vol. 58, no 4, pp. 813-820.